

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc590 U.S. PTO
09/995511
11/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-362429

出 願 人

Applicant(s):

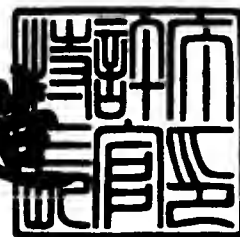
松下電器産業株式会社

BEST AVAILABLE COPY

2001年 5月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 2034720029

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/19
G09F 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 野村 登

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 中川 徹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 長澤 雅浩

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107685

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 健

【電話番号】 06-6204-4366

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 067689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示装置およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、該基板及び電極の少なくとも光が透過する側は透明であり、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

【請求項 2】 球状又は円柱状画素の半面を着色し、該半面又は他方の半面の表面上に、他方の半面又は該半面の表面が液体と接触することにより生ずる電荷と逆の電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜を形成し、該球状又は円柱状画素を該液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、かつ、該一組の基板のうち少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

【請求項 3】 球状又は円柱状画素の半面を着色し、その半面の表面上にすべてが電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜又は少なくともその一部が電荷を有する又は有し得る有機分子の膜を形成し、他方の半面の表面にはすべてが逆の電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜又は少なくともその一部が逆の電荷を有する又は有し得る有機分子の膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、かつ、該一組の基板のうち少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

【請求項 4】 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該近接して相対する一組の基板の相対する面上に配置された該一組の電極が該球状又は円柱状画素を含む液体と接

触していることを特徴とする表示装置。

【請求項 5】 該基板と該画素の間に反射板をさらに含む請求項 1 ～請求項 4 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 6】 該反射板が一方の基板である請求項 5 記載の表示装置。

【請求項 7】 1 個の画素を含む該液体が一組の電極の間に挟まれた絶縁性基板の中の 1 個の凹部に含まれることを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 8】 1 個の画素を含む該液体が該電極の表面に設けられた凹部に含まれることを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 9】 該球状又は円柱状画素の直径が $200\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 8 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 10】 該有機分子膜の膜厚が $100\ \text{nm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 9 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 11】 電荷を有する又は有し得る有機分子の膜が該球又は円柱状画素表面の少なくとも半面部分に形成されていることを特徴とする請求項 1 ～請求項 10 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 12】 該有機分子膜が単分子膜であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 11 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 13】 該単分子膜が画素表面と共有結合していることを特徴とする請求項 12 記載の表示装置。

【請求項 14】 該共有結合が $\text{Si}-\text{O}$ 結合であることを特徴とする請求項 13 記載の表示装置。

【請求項 15】 両半面の表面電荷密度の絶対値が等しいことを特徴とする請求項 2 ～請求項 14 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 16】 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該近接して相対する一組の基板の相対する面上に配置された該一組の電極が該球状又は円柱状画素を含む液体と

接触し、該液体が $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗液体であることを特徴とする表示装置。

【請求項 17】 表面に有機分子膜を形成された該球状又は円柱状画素を浸す高抵抗液体が水を 1 重量%以下の割合で含むことを特徴とする請求項 16 記載の表示装置。

【請求項 18】 表面に有機分子膜を形成した該球状又は円柱状画素表面に吸着水を吸着し、該高抵抗液体に浸したことを特徴とする請求項 16 又は請求項 17 記載の表示装置。

【請求項 19】 表面に有機分子膜を形成した該球状又は円柱状画素表面に電解質を含む水を吸着し、該高抵抗液体に浸したことを特徴とする請求項 16 又は請求項 17 に記載の表示装置。

【請求項 20】 表面に有機分子膜を形成した該球状又は円柱状画素表面に電解質を含む水を吸着し、かつ該電解質の pH が 5～9 であることを特徴とする請求項 19 記載の表示装置。

【請求項 21】 表面に有機分子膜を形成された該球状又は円柱状画素を浸す高抵抗液体が水と界面活性剤を 1 重量%以下の割合で含むことを特徴とする請求項 19 又は請求項 20 に記載の表示装置。

【請求項 22】 該界面活性剤がカチオン性およびアニオン性の両性をもつ両性界面活性剤であることを特徴とする請求項 21 記載の表示装置。

【請求項 23】 光が入射し、透過しそして反射する経路にある透明基板の屈折率と、球状又は円柱状画素を浸している液体の屈折率の差が 0.1 以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 22 いずれか 1 項に記載の表示装置。

【請求項 24】 該透明基板がフェニレンオキサイド樹脂のとき、該液体がヘキサン、水、パーフルオロトルエン、メチルエチルケトン、ジエチルカーボネイトであることを特徴とする請求項 23 に記載の表示装置。

【請求項 25】 該透明基板がビニルブチラール、メタクリル酸メチル、光学ガラスのとき、該液体がクロロホルム、6-クロロヘキサノール、キシレン、トルエンであることを特徴とする請求項 23 に記載の表示装置。

【請求項 26】 該透明基板が塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹

脂、ポリカーボネイト、ポリスチレンのとき、該液体が２－フェノキシプロピオニルクロライド、フェノキシスチレンであることを特徴とする請求項２３に記載の表示装置。

【請求項２７】 該透明基板が塩化ビニリデン、ポリアリレート、酸化マグネシウム、 α アルミナのとき、該液体がフェノキシスチレン、 α －ブロモナフタレン、ジヨードメタンであることを特徴とする請求項２３に記載の表示装置。

【請求項２８】 透明電極の膜厚が（光の波長の半分）の奇数倍になっていることを特徴とする請求項１～請求項２７いずれか１項に記載の表示装置。

【請求項２９】 表示装置の製造方法であって、一つ以上の球状又は円柱状画素を、電極の間に配置される絶縁性基板の所定の位置に配置するに当たり、前記基板に、画素を配置するための一つ以上の凹部を形成し、前記凹部表面を親水性に、前記凹部以外の基板表面を撥水性に、そして前記画素表面を親水性にし、前記画素を含む液体を基板の一方向から他方向に向けて流し、前記画素を前記凹部に配置することを特徴とする方法。

【請求項３０】 前記画素を含む液体の代わりに、該液体のみを該基板の一方向から他方向に向けて流して前記凹部にのみ前記液体を停留させ、その後、前記画素を基板の一方向から他方向に向けて流して前記凹部に配置することを特徴とする請求項２９記載の方法。

【請求項３１】 撥水性表面の純水に対する静的接触角が９０度以上、親水性表面の純水に対する静的接触角が９０度未満であることを特徴とする請求項２９又は請求項３０記載の方法。

【請求項３２】 画素を流し込むために使用する液体の静的接触角が、それぞれ、撥水性表面では６０度以上、親水性表面では５０度以下であることを特徴とする請求項２９又は請求項３０記載の方法。

【請求項３３】 表示装置を製造する方法であって、一つ以上の球状又は円柱状画素を、電極の間に配置される絶縁性基板の所定の位置に配置するに当たり、前記基板に、画素を配置するための一つ以上の凹部を形成し、前記凹部に近接するように電極を配置し、前記凹部に前記電極を用いて交流電界を印加し、前記球状又は円柱状画素を含む液体を流して、前記画素を前記凹部に配置することを

特徴とする方法。

【請求項 3 4】 球状又は円柱状画素を浸す若しくは凹部に停留させる液体の沸点が 7 0℃以上 1 0 0℃未満であることを特徴とする請求項 2 9～請求項 3 3 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 5】 縦横に並んだ球または円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成したガラス基板を提供する工程、凹部パターンのみにクロムが残存しそれ以外はガラス基板面が露出したガラス基板を調製する工程、次に、ガラス露出面に撥水性の有機分子膜を形成する工程、次いで、基板を再びクロムのエッチング液に浸漬してクロムを除去し、凹部パターンにはガラス面が露出し、それ以外は撥水性の有機分子膜で被覆されたガラス基板を形成する工程、ガラス基板の一方向から他方向に向けて、球状又は円柱状の画素が分散した水溶液を流して該基板の凹部に該画素を配置する工程を含むことを特徴とする、表示装置における撥水膜を利用した画素の配置方法。

【請求項 3 6】 該有機分子膜が単分子膜である請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 3 7】 縦横に並んだ球又は円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成した撥水性のプラスチック基板を提供する工程、凹部パターンのみにプラズマ又はオゾン雰囲気曝して該凹部パターンのみを親水性にする工程、該プラスチック基板の一方向から他方向に向けて、球状又は円柱状の画素が分散した水溶液を流して該基板の凹部に該画素を配置する工程を含むことを特徴とする、表示装置における撥水膜を利用した画素の配置方法。

【請求項 3 8】 単分子膜がアルキルトリクロロシラン誘導体である請求項 3 6 記載の方法。

【請求項 3 9】 アルキルトリクロロシラン誘導体がオクタデシルトリクロロシランである請求項 3 8 記載の方法。

【請求項 4 0】 アルキルトリクロロシラン誘導体が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 20$) のいずれかである請求項 3 8 記載の方法。

【請求項 4 1】 該水溶液が有機溶液であり、かつアルキルトリクロロシラン誘導体が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 8$) のいずれかである請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 4 2】 縦横に並んだ球または円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成したガラス基板を提供する工程、凹部にはガラス面が露出し、それ以外は撥水性の有機分子膜で被覆されたガラス基板を形成する工程、赤、緑又は青の配列にそれぞれ相当する部分に溝を持つ各色の対応した 3 枚のマスクを提供する工程、該マスクを、ガラス基板と同様に、画素を収納する凹部以外は撥水性の有機分子膜で覆い、溝部分の壁面は親水性の表面とする工程、1 色の画素用のマスクの一方向から他方向に向けて水溶液を流して該溝部分に液体を滞留させる工程、次いで該色の画素を該マスクに吹き付けて該画素を該液体に取り込ませる工程、該マスクを凹部に電離用液体の滞留したガラス基板に近付けてマスク上の液体とガラス基板の液体とを融合させる工程、該色の画素を基板の凹部に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用したカラー 3 画素の配置方法。

【請求項 4 3】 該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から乾燥空気又は熱線でマスクの溝にある液体を蒸発させ、該色の画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用した請求項 4 2 記載のカラー 3 画素の配置方法。

【請求項 4 4】 該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から乾燥空気の圧力でマスクの溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用した請求項 4 2 記載のカラー 3 画素の配置方法。

【請求項 4 5】 該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から画素を収納する凹部に対応した凸部をもつマスクで溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用した請求項 4 2 記載のカラー 3 画素の配置方法。

【請求項 4 6】 該マスクがガラス、シリコン、シリコンナイトライド及びステンレスからなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 4 2 ～請求項 4 5 のい

ずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 7】 撥水性の有機分子膜が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 20$) のいずれかである請求項 4 2 ～請求項 4 6 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 8】 撥水性の有機分子膜がオクタデシルトリクロロシランである請求項 4 2 ～請求項 4 6 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 9】 該水溶液が有機溶液であり、かつ撥水性の有機分子膜が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 8$) のいずれかである請求項 4 2 ～請求項 4 6 いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 0】 該有機分子膜が単分子膜である請求項 4 2 ～請求項 4 9 いずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明が属する技術分野】

本発明は、回転球または、回転円柱を利用した表示装置に関する。より具体的には、本発明は、半面を着色し、その表面に正負の電荷を有する有機分子膜を形成させて双極子モーメントを生じさせた球状又は円柱状の画素を液体中に浸し、これを少なくとも光が進行する経路にある一方が透明な一組の電極の間に配置し、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置（ツイストボールディスプレイ）に関する

【0 0 0 2】

【従来の技術】

回転球または、回転柱を利用した表示装置はツイストボールディスプレイとして 1 9 7 7 年シェリドン (N.K.Sheridon) らによって提案された (Proceeding of the SDI, vol.18/3 & 4 p289, 1977)。この装置は、二次元マトリックス状に配置された一方が透明な対向電極に片面着色された微小球が挟まれて、かつ微小球が電解質中に存在した構造を有する。そして、微小球の片面は表面電荷を有しその値は他方の片面と正負逆となっているので、微小球は全体として双極子モーメントを有する。ここで、ひとつの対向電極間に電圧を加えると、微小球は電界により双極子モーメントの向きと電界の向きが同方向になるように回転する。従

って、各対向電極に所定の電圧を加えることにより、各微小球が電圧に応じて所定の方向に回転して画素として機能する。

【0003】

従来のディスプレイでは、微小球表面に電荷を付与するために、酸化チタンからなる球の片面にカルコゲン系無機材料等を真空蒸着法などでコーティングしていた。それぞれの材料は電解質中で所定のゼータ電位を有するので、うまくコーティング材料を選んでやることにより、球には双極子モーメントが生じ画素として使用することができた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、一般に無機材料では、その表面電荷密度を大きくするためには、強アルカリ性や強酸性の溶液にさらす必要がある。しかし、このような溶液を使うことは、安全性や溶液を閉じこめる部材の材質に制限が生ずるので好ましくない。また、球に大きな双極子モーメントを付与するためには、着色するコーティング材料に制限が生じるので、ディスプレイをカラー化する場合に使える色が限られてくるという問題があった。このような理由から、ツイストボールディスプレイで用いる微小球の双極子モーメントは小さく、そのため、微小球を回転させるためには、数キロボルト/cm もの電界を加える必要があった（斉藤真樹、日本画像学会誌第38号第2号、p143, 1999年）。

【0005】

また、従来のツイストボールディスプレイでは様々な作製方法が提案されている。たとえば、微小球表面を樹脂で薄くコーティングして、これらを含水ポリビニルアルコール樹脂の板に閉じこめてから水分を蒸発させて固化する。その後、有機溶剤をこの板に含浸させて微小球表面の樹脂を溶かし、球表面とポリビニルアルコール樹脂板の間に隙間を作る。その後この板をガラス基板に挟み、基板間に液体を満たすとポリビニルアルコール樹脂の板はその液体を吸収し、その結果球と板の隙間は液体で満たされる。しかし、この方法では、微小球に樹脂をコーティングする手間がかかり、しかも、樹脂内の微小球の数の密度を精度良くコントロールすることは難しい。また、板材をガラスで挟んでいるので、電極間の間

隔を小さくすることには限界があるので球にかける電界を大きくすることが困難となり、その結果、微小球の回転速度が小さくなり画像の応答速度が小さくなるという問題がある。

また、材料の屈折率が大きく異なると材料の界面で反射が生じ、二重像などができ見にくい画像となるという問題もある。

そこで、本発明は、大きな双極子モーメントを有する球状又は円柱状の画素を用いる応答速度の大きな表示装置を提供すると共に、このような表示装置を製造するための、ツイストボール様の画素を簡単に精度良く配置する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため鋭意研究を進めた結果、本発明者らは中性付近の電解質液体中でも大きな電荷又は双極子モーメントを生じる微小球や円柱を用いることにより、中性付近の液体を用いて低電圧で回転駆動できる高速応答のツイストボールディスプレイを完成することに成功した。

【0007】

本発明の概要は以下のとおりである。即ち、

〔1〕 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、該基板及び電極の少なくとも光が透過する側は透明であり、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

〔2〕 球状又は円柱状画素の半面を着色し、該半面又は他方の半面の表面上に、他方の半面又は該半面の表面が液体と接触することにより生ずる電荷と逆の電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜を形成し、該球状又は円柱状画素を該液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、かつ、該一組の基板のうち少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

【0 0 0 8】

〔3〕 球状又は円柱状画素の半面を着色し、その半面の表面上にすべてが電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜又は少なくともその一部が電荷を有する又は有し得る有機分子の膜を形成し、他方の半面の表面にはすべてが逆の電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜又は少なくともその一部が逆の電荷を有する又は有し得る有機分子の膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、かつ、該一組の基板のうち少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

〔4〕 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該近接して相対する一組の基板の相対する面上に配置された該一組の電極が該球状又は円柱状画素を含む液体と接触していることを特徴とする表示装置。

〔5〕 該基板と該画素の間に反射板をさらに含む前記〔1〕～前記〔4〕いずれか1項に記載の表示装置。

【0 0 0 9】

〔6〕 該反射板が一方の基板である前記〔5〕記載の表示装置。

〔7〕 1個の画素を含む該液体が一組の電極の間に挟まれた絶縁性基板の中の1個の凹部に含まれることを特徴とする前記〔1〕～前記〔6〕いずれか1項に記載の表示装置。

〔8〕 1個の画素を含む該液体が該電極の表面に設けられた凹部に含まれることを特徴とする前記〔1〕～前記〔6〕いずれか1項に記載の表示装置。

〔9〕 該球状又は円柱状画素の直径が $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記〔1〕～前記〔8〕いずれか1項に記載の表示装置。

〔10〕 該有機分子膜の膜厚が 100nm 以下であることを特徴とする前記〔1〕～前記〔9〕いずれか1項に記載の表示装置。

〔1 1〕 電荷を有する又は有し得る有機分子の膜が該球又は円柱状画素表面の少なくとも半面部分に形成されていることを特徴とする前記〔1〕～前記〔1 0〕いずれか1項に記載の表示装置。

【0 0 1 0】

〔1 2〕 該有機分子膜が単分子膜であることを特徴とする前記〔1〕～前記〔1 1〕いずれか1項に記載の表示装置。

〔1 3〕 該単分子膜が画素表面と共有結合していることを特徴とする前記〔1 2〕記載の表示装置。

〔1 4〕 該共有結合がSi-O結合であることを特徴とする前記〔1 3〕記載の表示装置。

〔1 5〕 両半面の表面電荷密度の絶対値が等しいことを特徴とする前記〔2〕～前記〔1 4〕いずれか1項に記載の表示装置。

〔1 6〕 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、それぞれ電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、少なくとも光が透過する側の基板と電極とは透明であり、該近接して相対する一組の基板の相対する面上に配置された該一組の電極が該球状又は円柱状画素を含む液体と接触し、該液体が $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗液体であることを特徴とする表示装置。

【0 0 1 1】

〔1 7〕 表面に有機分子膜を形成された該球状又は円柱状画素を浸す高抵抗液体が水を1重量%以下の割合で含むことを特徴とする前記〔1 6〕記載の表示装置。

〔1 8〕 表面に有機分子膜を形成した該球状又は円柱状画素表面に吸着水を吸着し、該高抵抗液体に浸したことを特徴とする前記〔1 6〕又は前記〔1 7〕記載の表示装置。

〔1 9〕 表面に有機分子膜を形成した該球状又は円柱状画素表面に電解質を含む水を吸着し、該高抵抗液体に浸したことを特徴とする前記〔1 6〕又は前記〔1 7〕記載の表示装置。

〔2 0〕 表面に有機分子膜を形成した該球状又は円柱状画素表面に電解質を含

む水を吸着し、かつ該電解質の pH が 5 ～ 9 であることを特徴とする前記〔19〕記載の表示装置。

〔21〕 表面に有機分子膜を形成された該球状又は円柱状画素を浸す高抵抗液体が水と界面活性剤を 1 重量%以下の割合で含むことを特徴とする前記〔19〕又は前記〔20〕記載の表示装置。

【0012】

〔22〕 該界面活性剤がカチオン性およびアニオン性の両性をもつ両性界面活性剤であることを特徴とする前記〔21〕記載の表示装置。

〔23〕 光が入射し、透過しそして反射する経路にある透明基板の屈折率と、球状又は円柱状画素を浸している液体の屈折率の差が 0.1 以下であることを特徴とする前記〔1〕～前記〔22〕いずれか 1 項に記載の表示装置。

〔24〕 該透明基板がフェニレンオキサイド樹脂のとき、該液体がヘキサン、水、パーフルオロトルエン、メチルエチルケトン、ジエチルカーボネイトであることを特徴とする前記〔23〕記載の表示装置。

〔25〕 該透明基板がビニルブチラール、メタクリル酸メチル、光学ガラスのとき、該液体がクロロホルム、6-クロロヘキサノール、キシレン、トルエンであることを特徴とする前記〔23〕記載の表示装置。

【0013】

〔26〕 該透明基板が塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト、ポリスチレンのとき、該液体が 2-フェノキシプロピオニルクロライド、フェノキシスチレンであることを特徴とする前記〔23〕記載の表示装置。

〔27〕 該透明基板が塩化ビニリデン、ポリアリレート、酸化マグネシウム、 α アルミナのとき、該液体がフェノキシスチレン、 α -ブロモナフタレン、ジヨードメタンであることを特徴とする前記〔23〕記載の表示装置。

〔28〕 透明電極の膜厚が（光の波長の半分）の奇数倍になっていることを特徴とする前記〔1〕～前記〔27〕いずれか 1 項に記載の表示装置。

〔29〕 表示装置の製造方法であって、一つ以上の球状又は円柱状画素を、電極の間に配置される絶縁性基板の所定の位置に配置するに当たり、前記基板に、

画素を配置するための一つ以上の凹部を形成し、前記凹部表面を親水性に、前記凹部以外の基板表面を撥水性に、そして前記画素表面を親水性にし、前記画素を含む液体を基板の一方向から他方向に向けて流し、前記画素を前記凹部に配置することを特徴とする方法。

【 0 0 1 4 】

〔 3 0 〕 前記画素を含む液体の代わりに、該液体のみを該基板の一方向から他方向に向けて流して前記凹部にのみ前記液体を停留させ、その後、前記画素を基板の一方向から他方向に向けて流して前記凹部に配置することを特徴とする前記〔 2 9 〕記載の方法。

〔 3 1 〕 撥水性表面の純水に対する静的接触角が 9 0 度以上、親水性表面の純水に対する静的接触角が 9 0 度未満であることを特徴とする前記〔 2 9 〕又は前記〔 3 0 〕記載の方法。

〔 3 2 〕 画素を流し込むために使用する液体の静的接触角が、それぞれ、撥水性表面では 6 0 度以上、親水性表面では 5 0 度以下であることを特徴とする前記〔 2 9 〕又は前記〔 3 0 〕記載の方法。

〔 3 3 〕 表示装置を製造する方法であって、一つ以上の球状又は円柱状画素を、電極の間に配置される絶縁性基板の所定の位置に配置するに当たり、前記基板に、画素を配置するための一つ以上の凹部を形成し、前記凹部に近接するように電極を配置し、前記凹部に前記電極を用いて交流電界を印加し、前記球状又は円柱状画素を含む液体を流して、前記画素を前記凹部に配置することを特徴とする方法。

【 0 0 1 5 】

〔 3 4 〕 球状又は円柱状画素を浸す若しくは凹部に停留させる液体の沸点が 7 0 ℃以上 1 0 0 ℃未満であることを特徴とする前記〔 2 9 〕～前記〔 3 3 〕いずれか 1 項に記載の方法。

〔 3 5 〕 縦横に並んだ球または円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成したガラス基板を提供する工程、凹部パターンのみにクロムが残存しそれ以外はガラス基板面が露出したガラス基板を調製する工程、次に、ガラス露出面に撥水性の有機分子膜を形成する工程、次いで、基板を再びクロムのエッチング液

に浸漬してクロムを除去し、凹部パターンにはガラス面が露出し、それ以外は撥水性の有機分子膜で被覆されたガラス基板を形成する工程、ガラス基板の一方向から他方向に向けて、球状又は円柱状の画素が分散した水溶液を流して該基板の凹部に該画素を配置する工程を含むことを特徴とする、表示装置における撥水膜を利用した画素の配置方法。

【 0 0 1 6 】

〔 3 6 〕 該有機分子膜が単分子膜である前記〔 3 5 〕記載の方法。

〔 3 7 〕 縦横に並んだ球又は円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成した撥水性のプラスチック基板を提供する工程、凹部パターンのみにプラズマ又はオゾン雰囲気曝して該凹部パターンのみを親水性にする工程、該プラスチック基板の一方向から他方向に向けて、球状又は円柱状の画素が分散した水溶液を流して該基板の凹部に該画素を配置する工程を含むことを特徴とする、表示装置における撥水膜を利用した画素の配置方法。

〔 3 8 〕 単分子膜がアルキルトリクロロシラン誘導体である前記〔 3 6 〕記載の方法。

〔 3 9 〕 アルキルトリクロロシラン誘導体がオクタデシルトリクロロシランである前記〔 3 8 〕記載の方法。

〔 4 0 〕 アルキルトリクロロシラン誘導体が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 20$)のいずれかである前記〔 3 8 〕記載の方法。

【 0 0 1 7 】

〔 4 1 〕 該水溶液が有機溶液であり、かつアルキルトリクロロシラン誘導体が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 8$)のいずれかである前記〔 3 5 〕記載の方法。

〔 4 2 〕 縦横に並んだ球または円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成したガラス基板を提供する工程、凹部にはガラス面が露出し、それ以外は撥水性の有機分子膜で被覆されたガラス基板を形成する工程、赤、緑又は青の配列にそれぞれ相当する部分に溝を持つ各色の対応した 3 枚のマスクを提供する工程、該マスクを、ガラス基板と同様に、画素を収納する凹部以外は撥水性の有機分子膜で覆い、溝部分の壁面は親水性の表面とする工程、1 色の画素用のマスクの一方向から他方向に向けて水溶液を流して該溝部分に液体を滞留させる工程、次

いで該色の画素を該マスクに吹き付けて該画素を該液体に取り込ませる工程、該マスクを凹部に電離用液体の滞留したガラス基板に近付けてマスク上の液体とガラス基板の液体とを融合させる工程、該色の画素を基板の凹部に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用したカラー 3 画素の配置方法。

【 0 0 1 8 】

〔 4 3 〕 該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から乾燥空気又は熱線でマスクの溝にある液体を蒸発させ、該色の画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用した前記〔 4 2 〕記載のカラー 3 画素の配置方法。

〔 4 4 〕 該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から乾燥空気の圧力でマスクの溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用した前記〔 4 2 〕記載のカラー 3 画素の配置方法。

〔 4 5 〕 該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から画素を収納する凹部に対応した凸部をもつマスクで溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用した前記〔 4 2 〕記載のカラー 3 画素の配置方法。

【 0 0 1 9 】

〔 4 6 〕 該マスクがガラス、シリコン、シリコンナイトライド及びステンレスからなる群より選ばれる 1 種以上である前記〔 4 2 〕～前記〔 4 5 〕いずれか 1 項に記載の方法。

〔 4 7 〕 撥水性の有機分子膜が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0 \sim 20$) のいずれかである前記〔 4 2 〕～前記〔 4 6 〕いずれか 1 項に記載の方法。

〔 4 8 〕 撥水性の有機分子膜がオクタデシルトリクロロシランである前記〔 4 2 〕～前記〔 4 6 〕いずれか 1 項に記載の方法。

【 0 0 2 0 】

〔 4 9 〕 該水溶液が有機溶液であり、かつ撥水性の有機分子膜が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 8$) のいずれかである前記〔 4 2 〕～前記〔 4 6 〕いずれか 1 項に記載の方法。

〔 5 0 〕 該有機分子膜が単分子膜である前記〔 4 2 〕～前記〔 4 9 〕いずれか 1 項に記載の方法。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の表示装置には、例えば次の五つの態様が含まれる。

(1) 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、少なくとも一方が透明な基板と透明な電極とを設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

(2) 球状又は円柱状画素の半面を着色し、該半面又は他方の半面の表面上に、他方の半面又は該半面の表面が液体と接触することにより生ずる電荷と逆の電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜を形成し、該球状又は円柱状画素を該液体中に浸し、電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、かつ、該一組の基板のうち少なくとも一方の電極と基板とが透明であって、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

(3) 球状又は円柱状画素の半面を着色し、その半面の表面上にすべてが電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜又は少なくともその一部が電荷を有する又は有し得る有機分子の膜を形成し、他方の半面の表面にはすべてが逆の電荷を有する若しくは有しうる有機分子の膜又は少なくともその一部が逆の電荷を有する又は有し得る有機分子の膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、電極を設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、かつ、該一組の基板のうち少なくとも一方の電極と基板とが透明であって、該電極に電圧を印可して該球状又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置。

【 0 0 2 2 】

(4) 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、少なくとも一方が透明な基板と透明な電極とを設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、該近接して相対する一組の基板の相対する面上に配置された該一組の電極が該球状又は円柱状画素を含む液体と接触していることを特徴とする表示装置。

(5) 球状又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球状又は円柱状画素を液体中に浸し、少なくとも一方が透明な基板と透明な電極とを設けた一組の基板間に該球状又は円柱状画素を配置し、該近接して相対する一組の基板の相対する面上に配置された該一組の電極が該球状又は円柱状画素を含む液体と接触し、該液体が $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗液体であることを特徴とする表示装置。

かかる本発明の表示装置によれば、該電極による電界の向きに応じて該球状又は円柱状画素の着色面を上向き又は下向きに意のままに配向させることができる。

【0023】

ここで、画素を挟む部材である基板と電極とは、少なくとも一方の基板と電極とが透明であれば良い。即ち、光が透過する側の基板と電極とは透明であることが好ましく、光が透過しない側の基板と電極とは透明でも良く、不透明でも良い。このような構成とすることによって、表示装置にて求められる光の透過性が確保される。

【0024】

ここで、「電荷を有する」とは有機分子が第4級アンモニウムイオンのような電荷を有することを意味し、「電荷を有しうる」とは有機分子がカルボキシル基やアミノ基などのような条件によって（例えば中性水溶液中で）解離して電荷を生じうる官能基を有することを意味する。

また、「その半面の表面に電荷を有しうる有機分子の膜を形成させる」とは、その反面の表面全体を電荷を有しうる有機分子の膜で覆うことを意味し、そして「その一部が電荷を有しうる有機分子の膜を形成させる」とは、半面の表面全体に有機分子の膜を形成させ、形成した膜の少なくとも一部が電荷を有しうる有機

分子で占められていることを意味する。

【0025】

また、着色した半面表面上の有機分子膜の電荷と着色していない半面表面上の有機分子膜の電荷は正負それぞれ逆であることが好ましい。なぜなら、この場合、球状又は円柱状の画素に双極子が発生し、より大きな回転極を画素に与えることができるからである。

【0026】

同様にして、本発明では、画素の双極子モーメントをより大きくするため、前記「少なくとも一部の電荷を有する若しくは電荷を有する有機分子」は、該球又は円柱状画素表面の少なくとも半面部分に形成されていることが好ましく、また、両半面上の表面電荷の絶対値は等しいことが好ましい。

【0027】

表面に有機分子の膜を形成された球状又は円柱状の画素は、本発明の表示装置においては、回転が容易になるように液体に浸し、これを近接して相対する少なくとも光が進行する経路にある一方が透明な一組の基板の相対する面上に配置された少なくとも光が進行する経路にある一方が透明な一組の電極の間に配置する。双極子モーメントを有する球状又は円柱状の画素に電界をかけて望むように配向させるためである。画素の応答速度を高めるために、電極間の距離はできるだけ小さくすることが好ましい。

【0028】

画素は液体中に無作為に分散しているよりも所定の場所に固定されている方が表示効率が高くなるので、本発明の表示装置においては、前記の電極の間に透明の絶縁性基板を挟み込み、この基板に画素を収容するための凹部を設け各凹部にはそれぞれ1個の画素が液体と共に収容されるようにする。この凹部に各画素を収容させるには、本発明の方法を使用する。

また、他の態様としては、1個の画素を含む液体が電極の表面に設けられた凹部に含まれる態様も本発明に含まれる。

【0029】

微小球や円柱表面に所定の有機分子膜を形成することにより、基板の種類によ

らずこれらの表面にこの有機分子膜が有する大きな電荷密度を付与することが可能である。なぜなら、基板表面の電荷は液体と接触することにより初めて生じるものであり、基板表面に有機分子膜が形成されると、たとえ基板が液にさらされていても基板／有機分子膜界面にはもはや液体は存在できなくなり、基板表面の電荷は消失するからである。そして、「微小球や円柱の表面に中性液体中で解離しうる官能基を有する有機分子の膜を形成することにより、カルコゲン系無機材料をコーティングした場合等に比べ、遙に大きな双極子モーメントを微小球や円柱に付与することができる。

【 0 0 3 0 】

また、微小な球や円柱の各半面に所定の有機分子膜を形成することにより、これらの基板の双極子モーメントを望みの大きさにすることが可能である。

【 0 0 3 1 】

また、有機分子膜は単分子膜であることが好ましい。単分子膜の膜厚が100nm以下であれば、可視光をほとんど吸収しないので、基板の色は保たれたままである。このため、微小球や円柱に任意の色を付与した後単分子膜を形成しても、その色は保たれたままである。また、微小球や円柱の表面電荷は用いる有機分子膜の種類、密度を変えることにより任意の値に設定することが可能である。さらに、単分子膜の基板に結合していない反対側の分子末端が電荷を有する場合若しくは液体中で電離して電荷を持つ場合、単分子膜は所定の方向に配向しているので、その電荷密度は重合膜に比べて高くなる。

【 0 0 3 2 】

本発明の表示装置に用いられる球状又は円柱状画素を構成する材料としては、有機分子膜をその表面に形成し得る透明な固体であれば特に制限されず、例えば、セラミック、プラスチック、ガラス特に石英、サファイア、MgOなどの光透過率のよい金属酸化物などが挙げられる。

また、球状又は円柱状画素の直径は200 μ m以下が好ましい。画素の解像度を良くする観点から、画素の直径は200 μ m以下が好ましく、反対に画素の表面処理等の取扱いの容易さの観点から、画素の直径は1 μ m以上が好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の表示装置に使用する球状又は円柱状画素の半面を着色する着色剤としては、球状又は円柱状画素を構成する材料がセラミック、ガラス特に石英、サファイア、 MgO などの光透過率のよい金属酸化物などの無機材料の場合には、着色を行うガラス薄膜を画素表面に形成する。 Na_2O-SiO_2 ガラス薄膜を使用する場合は、色により例えば、赤： Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、緑： Cr^{3+} 、 V^{3+} 、青： Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 V^{4+} などのイオンを添加すればよい。これらのイオンはガラス薄膜中で網目修飾イオンもしくは網目形成イオンとして働くのでガラス薄膜が着色される。

【 0 0 3 4 】

球状又は円柱状画素を構成する材料がプラスチックの場合には、有機物の顔料を表面に形成する。用いる顔料には様々なものがあり、色により、例えば、赤：クロモフタルレッド、緑：フタロシアニングリーン、青：フタロシアニンブルー等が使用可能である。

【 0 0 3 5 】

本発明の表示装置に使用する球状又は円柱状画素の半面を着色する方法としては、該画素をガラス板などの平らな平面上に静置し、これを真空装置内に設置して、EB蒸着法により顔料を該画素の上半分のみに形成する。この蒸着のためには、蒸着源を画素を静置しているガラス板の上部に配置することと、顔料が画素下背面に入り込むことを防ぐためにできるだけ蒸着時の真空度を高くする必要がある。また、染料を蒸着する場合は、染料の熱劣化を防ぐために、ヒータ加熱により染料を蒸着する方法が好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、別の方法としては、画素をガラス板などの平らな平面上に設置した後、スプレイコート法によりレジスト膜を画素上半分のみに形成し、レジスト膜を加熱硬化した後、この画素を染料の溶解した溶液に浸漬して着色し、その後、レジスト膜を剥離する。

【 0 0 3 7 】

本発明の構造体に用いられる一組の基板1を構成する材料としては、有機分子膜をその表面に形成し得る固体であれば特に制限されず、例えば、セラミック、

プラスチック、ガラス特に石英、サファイア、 MgO などの金属酸化物などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の装置において、表面に有機分子膜を形成した画素は高抵抗液体に浸されていることが好ましい。この場合において、該画素表面には吸着水が吸着され、かつ該画素が高抵抗液体に浸されている態様や、該画素表面には電解質を含む水が吸着され、かつ該画素が高抵抗液体に浸されている態様がより好ましい。

本発明の表示装置に用いられる、有機分子膜を表面に有する球状又は円柱状の画素を浸す液体としては、1ミリモル/L以下の電解質を含む水溶液や有機溶液がある。水溶液の場合に用いる電解質としては、 $NaCl$ や KCl などの中性の塩がある。電解質のpHとしては、5～9が好ましく、単分子膜がアルカリで破壊されるので、寿命を考慮すると7以下が特に好ましい。電解質のpHの測定条件は、対象の電解質の濃度が1ミリモル/L、25℃の水溶液とする。

【 0 0 3 9 】

有機溶液の場合は、溶媒としては無水酢酸、メタノール、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドが使用でき、電解質としては、 $NaClO_4$ 、 $LiClO_4$ 、 KOH 、 $KOCH_3$ 、 $NaOCH_3$ 、 $LiCl$ 、 NH_4Cl 、 $n-(CH_3C_3H_6)_4NI$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $NaBF_4$ などが使用できる。また、微量の水を含む、アルコール系溶媒、各種エステル類、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、その他の種々の油なども使用できる。このような液体には、透明電極に対する吸着性や該液体の粘度を調整するためなどの必要に応じて、界面活性剤、金属石鹸、樹脂、ゴム、油などの荷電制御剤を加えることができる。場合によっては、さらに分散剤、潤滑剤、安定化剤を加えることができる。

【 0 0 4 0 】

荷電制御剤は、例えばアニオン活性のエアロゾルOT界面活性剤では、油性の液体中で50nm程度の球状の逆ミセル構造を取り、その球状の内部に水を内包する。この逆ミセルがカチオン性の電荷を持った有機分子膜に接近すると、有機

分子膜表面の電荷と水分子を介してミセル構造が有機分子膜表面に形成される。画素表面に形成された有機分子膜の密度と電荷制御剤の結合する密度の差によって、画素表面に発生する電荷量が制御される。水は画素表面の電荷を発生する程度であれば良い。また、水分子の数は逆ミセルを作る程度の量で良く、液体に対して1重量%以下の濃度で十分である。また、アニオン性の電荷を持った単分子膜の場合には、カチオン活性のアルキルアミン塩界面活性剤の形成する逆ミセル中の水分子を利用する。アニオン性の電荷を持った単分子膜に接近すると、単分子膜表面の電荷と水分子を介してミセル構造が単分子膜表面に形成される。

【0041】

さらに、両極性を持つ界面活性剤、例えばカルボキシベタイン型のラウリルジメチル酢酸ベタインやグリシン型の2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインでは、油性の液体中で水分子を介して構造を取り、液体内部に水を内包する。表面に吸着水を持つカチオン性の電荷を持った単分子膜に接近すると両極性を持つ界面活性剤は、単分子膜表面の電荷と水分子を介して結合する。画素表面に形成された単分子膜の密度と電荷制御剤の結合する密度の差によって、画素表面に発生する電荷量が制御される。

【0042】

有機分子膜を表面に有する球状又は円柱状の画素を浸す液体は $10^4 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗の液体（高抵抗液体）で電極間に印加した電圧によって得られる電界強度が電極間で一様で表示素子の回転が高速であることが好ましい。そして高抵抗液体は、さらに1重量%以下の水、1重量%以下の界面活性剤、又は水+界面活性剤を1重量%以下含むものが好ましい。ここで用いられる界面活性剤としては、カチオン性及びアニオン性の両性をもつ両性界面活性剤がより好ましい。

【0043】

本発明の表示装置において、画素の上に形成される有機分子膜とは、画素表面に共有結合している有機分子、好ましくは画素に直接または間接的に共有結合している低分子又は高分子の化合物により形成される膜（例えば有機超薄膜、有機単分子膜を含む）を意味する。有機分子膜は本発明においては単分子膜であることが好ましい。有機分子膜、好ましくは単分子膜と画素表面との間の共有結合は

、Si-O結合が好ましい。

【0044】

一般に、有機超薄膜は、例えば、矢部 明著、「有機超薄膜入門」培風館発行、123ページ、1988年に記載されている種々の方法により作成することができる。例えば、水面上に形成した単分子膜を基体にすくい取るラングミュア・ブロッジェット法、回転する台に基板を設置し、基体上に膜形成溶液を滴下し、台を回転させて乾燥し、薄膜化する回転塗布法、溶液を基体全面に塗り、溶液を自然乾燥させて薄膜化するキャスト法、水面上で溶液を乾燥させて薄膜化する水上延展法、電解法を用いて導電性基体表面に重合膜を形成する電解重合法、電解法により酸化皮膜を析出させる陽極酸化法、真空中で膜成分を加熱蒸発させて基体上に堆積させる真空蒸着法、超高真空中での分子線による膜形成を行うMBE法、イオン化した分子塊により膜形成を行うクラスターイオンビーム法、不活性ガスイオン照射と蒸着を併用したイオンビーム蒸着法、加速したイオンにより膜形成を行う高周波イオンプレーティング法、イオン化した原子により膜形成の粒子を叩き出し、基体上に堆積させるスパッタリング法、気相中で化学反応させて膜形成を行う化学蒸着法(CVD法)、化学反応を熱または光で行う熱CVD法または光CVD法、高周波により発生させたイオン、ラジカルの反応を利用して膜形成を行うプラズマ重合法などがある。上記の中でも、CVD法およびプラズマ重合法は化学的製膜法と呼ばれている。

【0045】

本発明の表示装置の画素表面に形成される有機分子膜は画素表面上に共有結合により形成されるので、上記の諸方法のなかでは、化学的製膜法であるCVD法やプラズマ重合法、プラズマCVD法などが表面に有機分子膜を形成させた画素を製造するには好ましい。

上記の方法の他に、化学的吸着法(K.Ogawaら、Langmuir, 6, 851 (1990))も知られている。この方法は単分子膜の形成に好ましいので使用可能である。本発明の表示装置に用いられる表面に有機分子膜を形成された画素を製造するのに最も好ましいのは特開平10-175267号に記載の有機超薄膜製造法である。

【0046】

次に、正電荷や負電荷を有する有機分子膜の形成方法について説明する。

単分子状の有機分子膜を基板表面に形成する場合は、シランカップリング剤（分子末端にクロロシリル基、アルコキシシリル基などの活性水素と反応して化学結合を形成する官能基を有する試薬）を含む溶媒に基板を浸漬反応させたのち、基板を取り出して有機溶媒で洗浄する。こうして形成された有機分子膜の、基板と反対側の分子末端を、液体中で電離して電荷を有する化学構造に変換してやればよい。

【 0 0 4 7 】

有機分子膜の上に正電荷、負電荷を形成する方法について具体的に説明する。

単分子膜を形成する材料として 1 0 - （カルボメトキシ）デシルトリクロロシランを用い、所定の基体上に単分子膜を作製する。即ち、1 0 - （カルボメトキシ）デシルトリクロロシランを含む溶液に基板を浸漬反応させた後、基板を取り出してクロロホルムで洗浄する。その後、この単分子膜を加水分解処理して当該単分子膜のエステル基をカルボキシル基に変換し、p H 調整により当該単分子膜のカルボキシル基をアニオンに変換する。加水分解は、沸騰希硫酸で基板を処理して行えばよい。こうして単分子膜表面に負の電荷を付与することができる。

【 0 0 4 8 】

また、1 6 - ブロモヘキサデシルトリクロロシラン ($\text{Br}(\text{CH}_2)_{16}\text{SiCl}_3$) を所定の画素上に膜単分子膜状に形成した後、NaSCN 試薬によって Br を SCN に求核置換反応により置換し、その後、 LiAlH_4 で還元して SCN を SH にし、最後にこれを過酸化水素水と反応させて SO_3H にする方法がある (N. Balachander ら、Langmuir, vol. 6, p1621, 1990)。この画素を水溶液にさらすことにより、単分子膜は負の電荷 (SO_3^-) を帯びる。

【 0 0 4 9 】

また、同様に、1 6 ブロモヘキサデシルトリクロロシラン ($\text{Br}(\text{CH}_2)_{16}\text{SiCl}_3$) を所定の画素に形成した後、 NaN_3 試薬によって Br を N_3 に求核置換反応により置換し、これを LiAlH_4 で還元して NH_2 に変換する方法がある (N. Balachander ら、Langmuir, vol. 6, p1621, 1990)。この画素を水溶液にさらすことにより、単分子膜は正の電荷 (NH_3^+) を帯びる。また、単分子膜を形成する材料として N -

トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライドを用いて所定の画素上に単分子膜を形成する。この膜材料はアンモニウムクロライドの形になっており、カチオンのアンモニウム基を有している。従って、単分子膜の表面は正の電荷を有する。

【0050】

その他の材料として、3-アミノプロピルトリメトキシシランを用いて単分子膜を形成し、完成した単分子膜表面を塩化水素水溶液に接触させることにより、単分子膜表面に NH_3^+ を形成することができる

また、例示した酢酸イオン、アンモニウムイオンのほかに硝酸イオン、硫酸イオンなども形成させることが可能である。

【0051】

また、単分子膜ではない電荷を有する有機分子膜を形成する場合は、シランカップリング剤の溶解した反応溶液に画素を浸漬反応させた後、洗浄せずに画素を取り出して乾燥すれば良いし、もしくは、スピンコート法やキャスト法で反応溶液を画素に塗布・乾燥すればよい。その後、単分子膜の形成方法と同様、必要に応じて、形成された有機分子膜が液体中で電離して電荷を有するように化学構造を変換してやればよい。

【0052】

なお、上記の手法は使用できる方法のうちの極く一部であり、用いる材料によってその手法が異なることはいうまでもなく、その場合も通常の化学的手法により対応することができる。

【0053】

さらに本発明は表示装置の製造方法を提供する。具体的には、例えば、次の二つの方法が挙げられる。

(1) 表示装置の製造方法であって、一つ以上の球状又は円柱状画素を、電極の間に配置される絶縁性基板の所定の位置に配置するに当たり、前記基板に、画素を配置するための一つ以上の凹部を形成し、前記凹部表面を親水性に、前記凹部以外の基板表面を撥水性に、そして前記画素表面を親水性にし、前記画素を含む液体を基板の一方向から他方向に向けて流し、前記画素を前記凹部に配置するこ

とを特徴とする方法。

(2) 表示装置を製造する方法であって、一つ以上の球状又は円柱状画素を、電極の間に配置される絶縁性基板の所定の位置に配置するに当たり、前記基板に、画素を配置するための一つ以上の凹部を形成し、前記凹部に近接するように電極を配置し、前記凹部に前記電極を用いて交流電界を印加し、前記球状又は円柱状画素を含む液体を流して、前記画素を前記凹部に配置することを特徴とする方法。

【 0 0 5 4 】

また、本発明においては、画素を含む液体の代わりに、該液体のみを用いて画素を所定の位置に配置させることもできる。この場合においては、該液体のみを該基板の一方向から他方向に向けて流して前記凹部にのみ前記液体を停留させ、その後、前記画素を基板の一方向から他方向に向けて流して前記凹部に配置することになる。

【 0 0 5 5 】

本発明の製造方法においては、撥水性の表面純水に対する静的接触角は90度以上、親水性表面の純水に対する静的接触角が90度未満であることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

さらに本発明は画素の配置方法を提供する。

即ち、本発明の方法は、縦横に並んだ球または円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成したガラス基板を提供する工程、凹部パターンのみにクロムが残存しそれ以外はガラス基板面が露出したガラス基板を調製する工程、次に、ガラス露出面に撥水性の有機分子膜を形成する工程、次いで、基板を再びクロムのエッチング液に浸漬してクロムを除去し、凹部パターンにはガラス面が露出し、それ以外は撥水性の有機分子膜で被覆されたガラス基板を形成する工程、ガラス基板の一方向から他方向に向けて、球状又は円柱状の画素が分散した水溶液を流して該基板の凹部に該画素を配置する工程を含むことを特徴とする、表示装置における撥水膜を利用した画素の配置方法である。

【 0 0 5 7 】

本発明においても、有機分子膜が単分子膜であることが好ましい。単分子膜としては、アルキルトリクロロシラン誘導体が好ましい。アルキルトリクロロシラン誘導体の好ましい具体例としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 20$) のいずれかや、オクタデシルトリクロロシランが挙げられる。

ここで、アルキルトリクロロシラン誘導体単分子膜を基板表面に形成するためには、クロロシラン誘導体が溶解した溶液に基板を浸漬して反応させれば良い。ただし、プラスチック材料表面にクロロシリル基 ($\text{Si}-\text{Cl}$) と反応する水酸基 ($-\text{OH}$) やアミノ基 (NH_2) 等の活性基がない場合は、この方法で基板表面に単分子膜を形成することはできない。その場合は、プラスチック材料表面をプラズマやオゾン雰囲気曝す前処理を施してクロロシリル基と反応する活性基を形成した後、アルキルトリクロロシラン誘導体と反応させれば良い。プラズマとしては酸素プラズマ、水蒸気プラズマ、アルゴンプラズマ、窒素プラズマ等が使用できる。この中でも特に、酸素プラズマがプラスチック材料表面に活性基を導入するために効果がある。酸素プラズマは、 0.1 torr 程度の酸素分圧下で 13.56 MHz の高周波 AC 電圧をかけることにより発生させることができる。また、この酸素プラズマに基板を曝す時間は 10 分程度であれば良い。

ところで、ポリスチレンや塩化ビニル樹脂等クロロシリル基と反応できる活性基がない材料に、前処理なしで、アルキルトリクロロシラン誘導体単分子膜を形成できる場合がある。この理由としては、樹脂に混入している顔料や酸化チタン等の酸化防止剤に単分子膜が結合する、又は、自然光により表面がわずかに酸化して活性基が形成されている等が考えられる。

従って、どのプラスチック材料に単分子膜を形成でき、どのプラスチック材料にはできないかは理論的に予想することは不可能である。実際には、まずは前処理をせずにアルキルトリクロロシラン誘導体と反応させてみて、うまく単分子膜が形成できない場合にのみ前処理を行うことが望ましい。

また、上記水溶液が有機溶液であり、かつアルキルトリクロロシラン誘導体が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 8$) のいずれかである態様も好適である。

【 0 0 5 8 】

また、画素を基板に配置する別の方法は、縦横に並んだ球又は円柱状の画素を

収納する凹部パターンを表面に形成した撥水性のプラスチック基板を提供する工程、凹部パターンのみにプラズマやオゾン雰囲気曝して親水性にする工程、プラスチック基板の一方向から他方向に向けて、球状又は円柱状の画素が分散した水溶液を流して該基板の凹部に該画素を配置する工程を含むことを特徴とする。

プラスチック基板表面に凹部を形成するためには、凹部を形成したい領域にレーザーを照射してその部分を溶解すれば良い。用いるレーザーとしては特に制限を受けるものではないが、プラスチックのエネルギー吸収効率や光源の出力が高いエキシマレーザーがより好ましい。

また、凹部のみを親水性にするためには、凹部に窓があるメタルマスクをプラスチック基板に密着させ、この基板をプラズマやオゾン雰囲気曝せば良い。プラズマとしては酸素プラズマ、水蒸気プラズマ、アルゴンプラズマ、窒素プラズマ等が使用できる。この中でも特に、酸素プラズマがプラスチック基板表面を親水化するために効果がある。酸素プラズマは、0.1 torr 程度の酸素分圧下で13.56 MHz の高周波AC電圧をかけることにより発生させることができる。また、この酸素プラズマに基板を曝す時間は10分程度であれば良い。

【0059】

また、本発明は、本発明の表示装置を製造する場合に困難と考えられる、一つ以上の球状又は円柱状画素を基板の所定の位置に簡単かつ精度良く配置する方法をも提供する。即ち、電極間に配置される透明な絶縁性基板には1個の画素を収容できる様な凹部を一つ以上形成し、凹部表面を親水性に、凹部以外の基板表面を撥水性に、そして画素となる球や円柱の表面を親水性にし、これらの画素を含む液体を基板の一方向から他方向に向けて流して凹部に配置する方法である。

【0060】

この方法においては、液体が基板の凹部以外の表面では弾かれてその表面にとどまることが困難であるのに対し、凹部表面では液体の濡れ性が良いために液がとどまることを利用している。凹部に液体がとどまっていると、液体に対して濡れ性の良い表面を持つ微小球や円柱は凹部に存在する液体に接すると、その表面張力に引っ張られて凹部に引き込まれる。

【0061】

また、本発明の別の画素配置方法では、電極間に配置される絶縁性基板に1個の画素を収容できる様な凹部を一つ以上形成し、凹部表面を親水性に、凹部以外の基板表面を撥水性に、そして画素となる球や円柱の表面を親水性にし、液体を基板の一方向から他方向に向けて流して凹部に液体を選択的に滞留させ、その後、画素を基板の一方向から他方向へ流すことにより凹部に画素を配置する。この方法においては、液体が基板の凹部以外の表面では弾かれてその表面にとどまることが困難である一方、凹部表面は液体の濡れ性が良いために液がとどまることを利用している。凹部に液体がとどまっていると、液体に対して濡れ性の良い表面を持つ微小球や円柱は凹部に存在する液体に接して、その表面張力に引っ張られて凹部に引き込まれる。

【0062】

本発明の別の画素の配置方法においては、電極間に配置される絶縁性基板に1個の画素を収容できる様な凹部を一つ以上形成し、凹部に均一に交流電界を付与し、前記微小球や円柱を含む液体を基板の一方向から他方向に向けて流し、その後、画素を基板の一方向から他方向に向けて流して画素を凹部に配置する方法である。この方法では、凹部付近に生じる交流電界によって、画素を構成する材料が誘電体のとき画素が誘電分極を起こし、そのために凹部に静電的に引かれて配置されることを利用している。

【0063】

さらに本発明はカラー3画素の配置方法を提供する。

即ち、本発明の方法は、縦横に並んだ球または円柱状の画素を収納する凹部パターンを表面に形成したガラス基板を提供する工程、凹部にはガラス面が露出し、それ以外は撥水性の有機分子膜で被覆されたガラス基板を形成する工程、赤、緑又は青の配列にそれぞれ相当する部分に溝を持つ各色の対応した3枚のマスクを提供する工程、該マスクを、ガラス基板と同様に、画素を収納する凹部以外は撥水性の有機分子膜で覆い、溝部分の壁面は親水性の表面とする工程、1色の画素用のマスクの一方向から他方向に向けて水溶液を流して該溝部分に液体を滞留させる工程、次いで該色の画素を該マスクに吹き付けて該画素を該液体に取り込ませる工程、該マスクを凹部に電離用液体の滞留したガラス基板に近付けてマス

ク上の液体とガラス基板の液体とを融合させる工程、該色の画素を基板の凹部に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む、表示装置における撥水膜を利用したカラー 3 画素の配置方法である。

【 0 0 6 4 】

本発明の配置方法における、該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程には、主に次の三つの態様がある。

(1) 該マスクの一方から乾燥空気又は熱線でマスクの溝にある液体を蒸発させ、該色の画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む態様。

(2) 該マスクの一方から乾燥空気の圧力でマスクの溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む態様。

(3) 該マスクの一方から画素を収納する凹部に対応した撥水性の表面の凸部をもつマスクで溝にある液体を押して融合させて該画素を基板の溝に収納させる工程、同様のプロセスを各色に対応して繰り返し、各色の画素を配列する工程を含む態様。

【 0 0 6 5 】

該マスクとしては、ガラス、シリコン、シリコンナイトライド及びステンレスからなる群より選ばれる 1 種以上が好ましい例である。

撥水性の有機分子膜としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 20$) のいずれかや、オクタデシルトリクロロシランが好ましい例である。また、上記水溶液が有機溶液であり、かつ撥水性の有機分子膜が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 8$) のいずれかである態様も好適である。

なお、該有機分子膜が単分子膜であることが、より好ましい。

【 0 0 6 6 】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

【実施例】

発明の第 1 の実施形態

本発明の表示装置の断面図の一例を図 1 に示す。

本発明の表示装置は、近接して相対するガラスなどの一組の透明基板 1 および 4 とその相対する面に形成された一組の透明電極 2 および 5、そして該透明電極の間に配置された液体 7 と、液体 7 に浸漬された画素 3 の半面 6 は着色されている球状又は円柱状画素 3 から構成することができる。さらに必要に応じて、図には示していないが、該基板の一方と画素の間に反射板を配置することができる。また、該一方の基板を反射板として用いることもできる。

また、本発明の表示装置は、光の通過しない側の、図では基板 4 と電極 5 は不透明で良い。さらに必要に応じて、基板 4 と画素の間にたとえば、 $0.1\ \mu\text{m}$ の厚さの MgO 、 ZrO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiN 、 SiN 等の薄膜やそれらの多層膜により反射率の高い反射板を配置するとより明るい表示素子を提供できる。

【0068】

図 2 に示すように、球状又は円柱状画素はマトリックス状に配置され、文字や図を白黒又はカラーで表示するように設計される。図に示すように、円柱状の場合には、円柱の径を $30\ \mu\text{m}$ 、長さを $200\ \mu\text{m}$ とし、赤、緑、青の 3 色を一組に縦横に配列した。そして、各々独立に動作するように、それぞれの画素に電極を設けた。また、球の場合、その径は $30\ \mu\text{m}$ とし、赤、緑、青の 3 色を一組に縦横に配列した。

【0069】

図 3 に画素へ修飾する有機膜の配置と着色した膜の配置の関係を示した。球状または円柱状画素のガラス表面の半分に着色した膜を塗布する。

図 3 (a) では、ガラス表面の半分に着色した膜の上に負の電荷を持つ単分子膜が形成され、別のガラス表面の半分には正の電荷を持つ単分子膜が形成される。このように、正負の電荷がほぼ同じ強さであると効率よく回転力を得ることができる。しかし、工程が複雑になる。以下の 3 つの配置関係では、単分子膜形成工程が片方のみとなり、工程が簡略であり、かつ大きな回転力を得ることができ

る。

【0070】

図3（b）では、ガラス表面の半分に着色した膜を形成する。着色した膜は、電荷を発生しない。別のガラス表面の半分には正の電荷を持つ単分子膜が形成される。このように、正の電荷のみであると図3（a）の場合と比べて、電荷の強度は半分になるが、従来と比較しても大きな電荷が得られる。

図3（c）では、ガラス表面の半分に着色した膜を形成する。着色した膜は、電荷を発生し、負の電荷を持つ。別のガラス表面の半分には正の電荷を持つ単分子膜が形成される。このように、正と負の電荷が均等でなくても、従来と比較して大きな電荷を得ることができ、その結果大きな回転力が得られる。

【0071】

図3（d）では、ガラス表面の半分に着色した膜を形成する。着色した膜は、電荷を発生しない膜のとき、正の電荷を持つ単分子膜を形成する。別のガラス表面の半分は、ガラスの表面のまま水溶液に浸漬する。ガラスの表面は負の電荷を発生する。このように、正と負の電荷が均等でなくても、従来と比較して大きな電荷を得ることができ、その結果大きな回転力が得られる。

【0072】

本発明の表示装置の構造体に用いられる透明基板1を構成する材料として、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスを選択した。

図4に電極の配置と基板の関係を示す1画素と電極のセル断面構造を示した。図4（a）では、厚さ $150\mu\text{m}$ の基板ガラスに、 $30\mu\text{m}$ 径、長さ $200\mu\text{m}$ の円柱状の画素を収納するための凹部を形成した。これを透明基板1とした。そして、その凹部が、相互に相対するように配置する。一方の平坦な基板の表面に $0.2\mu\text{m}$ 厚さの透明電極を設けた。他方の平坦な基板の表面に電極を設けた。反射型の場合、この電極は反射率や色を考慮してその材料を選ぶ必要がある。本実施の形態では、厚さ $0.2\mu\text{m}$ の銅の電極を設けた。電極を白色にする場合は、たとえばアルミナを用いればよい。この場合、まず金属アルミニウムを蒸着し、続いてその上の界面部分にアルミニウムの酸化膜を形成する。金属アルミニウム電極の場合には、アルミニウムの酸化膜を $0.01\mu\text{m}$ 、金属アルミニウム

を $0.2 \mu\text{m}$ 形成する。また、黒が必要なときは、基板に、基板と屈折率の異なる透明なガラス薄膜を光の波長 $\lambda/2$ の膜厚に形成するか、または光吸収率の大きなガラス薄膜を形成する。ガラス薄膜はイオンで着色することができる。ガラス薄膜をイオンで黒色に着色する場合は、マンガン、銅、鉄、コバルトをガラス薄膜に高濃度に添加する。ガラス薄膜の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 形成程度であればよい。この場合、ガラスを通過する光の強度は 10% となる。なお、ガラス薄膜を青色に着色する場合はコバルト、青色の場合は銅イオン、深い紫色の場合はマンガンイオンを用いればよい。反射型のセルの 1 構造を示した。円柱状の赤、緑、青の三色の画素を縦ピッチ $40 \mu\text{m}$ 、横ピッチ $210 \mu\text{m}$ で形成した。

【 0 0 7 3 】

図 4 (b) では、球状又は円柱状の画素を収納する透明隔壁を持つ一対の透明な $500 \mu\text{m}$ の厚さを持つ基板ガラスが、相互に相対するように配置される。透明隔壁の間には透明電極が配置され、該透明電極は一方の透明基板の表面に設ける。厚さは $0.1 \mu\text{m}$ で、線幅は $20 \mu\text{m}$ の透明電極を形成した。同様に、他方の基板に透明隔壁と電極が配置される。反射型の場合には、電極は透明でなくてもよい。

【 0 0 7 4 】

図 4 (c) では、一方の透明基板に球状又は円柱状の画素を収納する構造である。透明基板は半球状に凹部があり、材料はプラスチックなどで型成形されている。平坦な透明基板の平坦部に電極が形成されている。一方、透明電極が透明基板の表面に設られた他方の基板で、前記凹部を持つ透明基板の凹部を覆うように、電極と透明基板が配置される。

【 0 0 7 5 】

図 4 (d) では、一方の基板に球状又は円柱状の画素を収納する透明隔壁が設けられている。透明隔壁は基板上に形成され、透明隔壁の間には電極が配置されている。他方の透明基板は、透明電極が透明基板の表面に設けられ、前記凹部を持つ透明基板の凹部を覆うように、電極と透明基板が配置される。以上の (a)、(b)、(c)、(d) は、反射型で電極または基板で光を反射している。

【 0 0 7 6 】

図 4 (e) では、(d) の構造と同じであるが、セルを構成する材料がすべて透明であり、透過型の照明をする。

図 4 (f) は、透明基板に反射板を取り付ける構造である。図 4 (e) の構造と同じであるが、透明基板の電極が設けられていない面に反射板が取り付けられている。

図 4 (g) は、透明電極の周辺に反射板を取り付ける構造である。透明基板の表面に電極が形成され、絶縁性の反射板が取り付けられている。

【 0 0 7 7 】

透明電極が液体に接触しているときは透明電極表面で電気分解や電極の電気分解などの現象が生じる。よって、透明電極表面に単分子膜や極薄膜の有機分子膜を形成すると、特に、液体が水溶液や水を含む場合、撥水性の単分子膜を電極表面に形成すると、電極表面から水がはじかれ、液体の直接接触がなくなる。すると、電気分解や電極の腐食などのない電極と液体の構成が得られる。

【 0 0 7 8 】

本発明の表示装置に使用される球状又は円柱状画素の両半面に解離して逆の電荷を生ずる有機分子膜を形成するには以下のように行った。まず、平滑なガラス板に微小球や円柱状画素を静置し、画素上方からスプレイコート法によりレジスト膜を塗布した。この方法により、画素上半分のみにレジスト膜が形成された。なお、レジストを塗布する代わりに、クロムを画素の半面に蒸着しても良い。その場合は、蒸着源が基板に対して上方に設置されている電子ビーム蒸着装置に画素が静置したガラス基板を入れ、クロムを蒸着すれば画素の上半分のみにクロムが蒸着される。レジスト膜を画素に塗布した場合は、その後、画素を加熱処理してレジスト膜を硬化した。次に、画素を平らなガラス基板上に乗せた。このガラス基板の四方の端には、画素が基板から落ちないように壁が付いている。次に、ガラス板を EB 蒸着装置内に配置した。この装置では、蒸着源は基板に対して上部にある。また、基板は 0.5 Hz の周期で振動できるように工夫した。蒸着源には、顔料を用いた。すなわち、画素に赤色を付与したい場合はクロモフタルレッドを、緑色の場合はフタロシアニングリーンを、青色の場合はフタロシアニンブルーを使用した。次に、基板を振動させながら、蒸着源に電子ビームを照射し

て顔料を画素に蒸着させた。なお、基板を振動させているので、画素は基板上で回転して画素の全表面に顔料が蒸着される。

【 0 0 7 9 】

次に、画素を装置から取り出し、画素表面に 10-カルボメトキシドデシルトリクロロシラン ($\text{CH}_3\text{-O-CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$) の単分子膜を形成した。この有機分子膜を形成するには、乾燥雰囲気中で、10-(カルボメトキシ)デシルトリクロロシランが 1 容量% 溶解した n-ヘキサデカン/クロロホルム混合溶液 (80/20, v/v) に基板 (画素) を 1 時間浸漬反応させた後、基板を取り出してクロロホルムで洗浄した。その後、この単分子膜を加水分解処理して当該単分子膜のエステル基をカルボキシル基に変換した。この加水分解は沸騰した 0.1% (v/v) 硫酸中に該基板を数分間漬けることにより行った。ついで pH を中性に調整することにより当該単分子膜のカルボキシル基はアニオンに変換した。

【 0 0 8 0 】

次に、画素上のレジスト膜を剥離した。これに伴い、レジスト上に付着していた顔料とその上の単分子膜は除去された。この結果、画素半面が着色され、その着色部分にカルボキシル基の単分子膜 ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}\text{Si-}$) が形成された画素が作製された。なお、レジストの代わりにクロムが蒸着されている場合は、クロムを 80℃ の FeCl_3 溶液でエッチングすれば良い。なお、単分子膜は FeCl_3 溶液に対して耐性があるため、クロムのエッチング過程において、単分子膜が破壊されることはない。

【 0 0 8 1 】

次に、この画素を 10-アミノドデシルトリメトキシシランが 1vol% 溶解したエタノール溶液に浸漬反応させ、その後この溶液を濾紙で濾過後、さらに濾紙を純水で洗浄し、単分子膜が形成されていない画素の半面に末端がアミノ基の単分子膜 ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{Si-}$) を形成させた。この結果、半面がカルボキシル基、他の半面がアミノ基の画素が形成できた。なお、10-アミノドデシルトリメトキシシランのメトキシ基 ($-\text{SiOCH}_3$) はカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) と脱水反応をして、C-O-Si 結合を形成し、元々存在する単分子膜上にさらに有機分子膜が形成され、 $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{Si-O-CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{Si-})$ を生ずる。しかし、この結合は、水にさらさ

れると容易に分解して、もとのカルボキシリル基に戻るため、前述したようにカルボキシリル基とアミノ基をそれぞれ半面に形成された画素ができあがる。

【0082】

こうして得られた球状の画素を高抵抗溶媒中に浸し、前記一組の透明な基板上の一組の透明な電極の相対する面の間に配置する。本発明の表示装置が反射光を利用する場合、画素と一方の電極又は基板との間に反射板を配置することができる。場合によっては、一方の基板そのものを反射板とすることも可能である。

【0083】

画素が液体の中を自由に移動すると表示装置としての安定性が悪くなるので、本発明の好ましい態様では、一組の電極の間に透明な基板を挟み、この基板に1個の画素を収容できる様な凹部を一つ以上形成し、各画素をその凹部に配置することにより、各凹部に1個の液体に浸した画素が含まれるようにすることができる。こうして各画素の自由運動は制限される。

【0084】

各画素を透明基板の凹部に配置するには、本発明の方法を使用することが好ましい。すなわち、基板には1個の画素を収容できる様な凹部を一つ以上形成し、凹部表面を親水性に、凹部以外の基板表面を撥水性に、そして画素となる球や円柱の表面を親水性にし、これらの画素を含む $10\mu\text{mol/L}$ のKClの水溶液を基板の一方向から他方向に向けて流して凹部に配置する方法である。

【0085】

この方法においては、水溶液が基板の凹部以外の表面では弾かれてその表面にとどまることが困難であるのに対し、凹部表面では液体の濡れ性が良いために液がとどまることを利用している。凹部に液体がとどまっていると、液体に対して濡れ性の良い表面を持つ微小球や円柱は凹部に存在する液体に接すると、その表面張力に引っ張られて凹部に引き込まれる。なお、この工程で凹部に停滞しているKCl水溶液はそのまま画素を浸す液体として使用できる。

【0086】

動作の説明

円柱状の画素を用いた本発明の表示装置の構造及び動作を図5に示した模式図

で説明する。本実施例の構造体は、図 4 (b) の断面を持つセルを模式的に表している。図 4 (b) では、一対の透明な $500\ \mu\text{m}$ の厚さを持つ基板ガラスが、 $20\ \mu\text{m}$ の間隔を隔てて、相互に相対するように配置される。基板ガラスの表面には、厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ の透明電極が形成されている。直径 $10\ \mu\text{m}$ の円柱状の画素を収納する直径 $11\ \mu\text{m}$ の凹部を持つ透明隔壁を透明基板ガラス上に形成する。円柱状の画素の半面にマイナス電荷のカルボキシル基を持つ単分子膜を形成し、解離した単分子膜の表面電荷密度は $0.2\ \text{C}/\text{m}^2$ と測定された。他の半面の表面にプラス電荷のアミノ基を持つ単分子膜を形成し、その表面電荷密度は $0.24\ \text{C}/\text{m}^2$ と測定された。ITO の電極に $10\ \text{V}$ の電圧を印加した。電極間には、 $5 \times 10^5\ \text{V}/\text{m}$ の電界が加わっている。

【0087】

図 5 (b) に、吸着水と両性界面活性剤が吸着した画素の模式図を示す。この画素は以下に述べる方法で作製した。すなわち、表面の半分にアミノ基などのカチオン性有機分子膜を、他の半分にカルボン酸などのアニオン性有機分子膜を有する直径 $30\ \mu\text{m}$ の球状又は円柱状の画素を、加湿雰囲気中に 20 分間曝した。この結果、画素の表面には厚み数 nm の吸着水が形成された。次に、両極性の界面活性剤、例えばカルボキシベタイン型のラウリルジメチル酢酸ベタインや、グリシン型の 2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、または、アルキルベタインやアミドベタインを、キシレンやトルエンなどの絶縁性の高い油性の液体に溶解した。そして、これらの油性の液中に画素を浸した。

【0088】

画素表面の単分子膜の電離のメカニズムを以下に述べる。画素表面の半分には、末端がアミノ基の単分子膜が形成されている。画素表面の吸着水の厚みは約 $5\ \text{nm}$ 程度であり、これは水分子が 10 層程度付着した状態である。この吸着水に両性界面活性剤が付着すると、界面活性剤のカチオン基とアニオン基はそれらの対イオンを吸着水中に放出して電離する。この結果、吸着水中のイオン濃度は増大する。イオン濃度が増大すると静電遮蔽効果が起こり、画素表面の単分子膜のアミノ基は電離しやすくなる。ここで、吸着水の厚さが単分子膜の電荷ポテンシャル

分布のデバイ長以上になると、アミノ基の電離度はより高くなる。

【0089】

ところで、画素表面に形成された単分子膜の密度は4分子/ nm^2 である。一方、電荷制御剤である界面活性剤は、単分子を構成する分子に比べて大きいため、吸着水表面での付着密度は0.1分子/ nm^2 となる。単分子膜と界面活性剤の付着密度の差によって、画素表面に発生する電荷量を制御することができる。本実施例では、画素表面の電荷量は0.2C/ m^2 と測定された。

【0090】

図5(b)では、吸着水を画素表面に形成し、両性界面活性剤をさらに吸着した場合の模式図を示した。しかし、これとは異なった方法でも単分子膜の電離を促進することができる。すなわち、電解質が1mモル/リットル以下含有する水の薄膜を画素の表面に形成すれば、電解質の電離によって生じたイオンの静電遮蔽効果により単分子膜の電離は促進される。この水の薄膜を形成するためには、超音波によって電解質を含む水溶液を1 μm 以下の粒径に霧化し、この霧状粒子の一定量を画素に付着すればよい。画素を霧状粒子雰囲気に分程度曝すことにより、画素表面には数nmの厚みを持つ水溶液の薄膜を形成することができる。ここで、水溶液の薄膜の厚さが、単分子膜の電荷ポテンシャル分布のデバイ長以上となると、より大きな電離度を得る事ができる。

【0091】

図6に円柱の回転動作の説明図を示す。

図6(a)では、画素の表面の電荷と電極表面の電荷(電界を電荷に置き換えて表現した)により、プラスはプラス同士、マイナスはマイナス同士反撥し球表面に斥力が発生し、画素の重心に対する偶力が生じる。この偶力によって円柱は回転し、逆方向に向く。電荷が逆符号になると引力となり、双方引き合っ釣合い静止する。電圧の符号を逆にすると、その変化に応じて円柱はさらに回転する。円柱の回転応答速度は約1ミリ秒と測定された。

【0092】

図6(b)では、画素の表面の半分に電荷があり、他の半面には電荷のない場合を示した。図6(a)の場合と同様、プラスはプラス同士反撥し、球表面に斥

力が発生する。少しでも、電荷分布にアンバランスがあると、並進運動を生じる斥力のみでなく、画素の重心に対するトルクが生じる。このトルクによって円柱は回転し、逆方向を向く。電荷が半面の場合の、円柱の回転応答速度は約 5 ミリ秒と測定された。

【 0 0 9 3 】

本発明の第 2 の実施形態

円柱画素を用いた本発明の表示装置の構造および動作を図 1 に示した模式図で説明する。本発明の構造体は、近接して相対するガラスなどの一組の透明基板 1 の対向面に一組の透明電極 2 を形成し、該透明電極 2 の間には円柱状画素 3 が配置されている。ガラスなどの円柱状画素の半面 6 を青色に着色する。青色着色にはコバルトイオンを含む珪酸カリウムガラスをガラス柱表面に $1 \mu\text{m}$ の厚さに蒸着し焼成する。青色着色した半面にマイナス電荷を持つ単分子膜、本実施態様では、表面にカルボキシル基 $-\text{COOH}$ を持つ 10-カルボキシデシルトリクロロシランの単分子膜を形成する。解離したカルボキシル基を持つ単分子膜の表面電荷密度は 0.2 C/m^2 と測定された。

【 0 0 9 4 】

他の半面は、屈折率の異なる異物質の微粒子がガラス中に含まれる乳白ガラスを円柱 3 に加工した材料を用いる。白色の半面の表面にプラス電荷を持ちうる単分子膜、本実施態様では、アミノ基 $-\text{NH}_2$ を持つ 3-アミノプロピルトリメトキシシランからなる単分子膜を形成する。イオン化したアミノ基を持つ単分子膜の表面電荷密度は 0.24 C/m^2 と測定された。

【 0 0 9 5 】

I TO 等の材料で電極を形成する。電極の上に絶縁層を形成し、表面を研磨し、表面平滑性を確保する。電極には、 $5 \times 10^5 \text{ V/m}$ の電界が加えられる。電極間隔が $20 \mu\text{m}$ であると電圧は 10 V である。電圧の符号が変化すると、その変化に応じて円柱表面の電荷符号によって有機分子膜の引力または斥力が変化し、有機分子膜に回転する接線方向のトルクが加わり、円柱は回転する。円柱の応答速度は約 2 ミリ秒と測定された。

【 0 0 9 6 】

本発明の表示装置の構造

本発明の表示装置の構造は、図 2 に構成図を示すように、円柱画素を赤：R、青：B、緑：G の順に 3 原色一組を縦横にマトリックス状に配置し、縦の上部透明電極と横の下部透明電極によって各画素の ON/OFF 情報に従って各画素の状態を選択する。各画素は電極間に与えられた電圧によって、光の入射方向に対して表面に RGB の各色素を持つ表面または白の色素を持つ表面が現れる。縦の電極を順次切り替えて、全画面に対して映像を書き込んで行く。各画素は回転の後停止すると、外部から画素自身に対してセルとは相対的に異なる力が働かない限り、画素は動かないので、メモリー効果があり、電源が切れても回転位置が保存される。

【0097】

本発明の第 3 の実施形態

以下に図面を参照しながら、第 3 の実施形態を説明する。

本発明に用いられる画素構造体の一例を図 1 に示す。

第 3 の実施形態の表示装置は、近接して相対するガラスなどの一組の透明基板 1、その対向面に形成された一組の透明電極、該透明電極の間に配置された球状又は円柱状の画素から構成される。球状又は円柱状画素の半面を着色し、着色した半面の表面に電荷を持つ単分子膜を形成し、他方の半面の表面には逆の電荷を有する単分子膜を形成する。該球状又は円柱状画素は溶媒中に浸されている。光が入射し、透過しそして反射する経路にある透明基板、対向面に形成した透明電極、透明電極と球状又は円柱状画素間に満たされている液体の屈折率が異なると、各界面における屈折率の差によって、反射損失が生じる。反射損失があると界面での反射による二重像などが生じ、コントラストや画質を劣化する。したがって、上記透明基板の屈折率と上記液体の屈折率との差はより小さい程好ましい。かかる屈折率の差としては、具体的には 0.1 以下が好ましく、0.03 以下が特に好ましい。

【0098】

反射損失をゼロにするためには、

1. 透明電極薄膜の外表面と内表面からの反射光の強さが等しいこと、

2. 外面と内面からの反射光の位相差によって両反射光が干渉によって打ち消し合うことが要求される。

また、2の条件を満足するには両反射光の光路差すなわち、透明電極の厚みが光の波長／2の奇数倍でなければならない。

液体と透明部材の屈折率を表1に示す。

【 0 0 9 9 】

【表 1】

表 1 透明部材と液体の屈折率

透明部材材料	(屈折率)	液体材料	(屈折率)
フェニレンオキサイド 樹脂	1.27	ヘキサン	1.327
		水	1.333
		パーフルオロトルエン	1.368
		メチルエチルケトン	1.379
		ジエチルカーボネート	1.384
ビニルブチラール	1.47 ~ 1.49	クロロホルム	1.446
メタクリル酸	1.48 ~ 1.50	6-クロロヘキサノール	1.456
メチル		キシレン	1.495
光学ガラス	1.45 ~ 1.75	トルエン	1.496
アクリル樹脂	1.50 ~ 1.575	2-フェノキシプロピオニル	
塩化ビフェニル	1.52 ~ 1.55	クロライド	1.513
エポキシ樹脂	1.55 ~ 1.61		
ポリカーボネート	1.586		
ポリスチレン	1.59		
塩化ビニリデン	1.6 ~ 1.63	フェノキシスチレン	1.602
ポリアクリレート	1.6 ~ 1.7	α -ブromoナフタレン	1.66
酸化マグネシウム	1.737	ジヨードメタン	1.737
α -アルミナ	1.76		

【0100】

液体の屈折率を n_a 、透明電極の屈折率を n_f 、基板の屈折率を n_g とすると、界面での反射率 R はフレネルの法則により

$$\text{液体/透明電極界面での反射率 } R_{af} = (n_f - n_a)^2 / (n_f + n_a)^2$$

$$\text{透明電極/基板界面での反射率 } R_{fg} = (n_g - n_f)^2 / (n_g + n_f)^2$$

いま、表 1 のように液体の屈折率と基板の屈折率を等しくすると、即ち、 $n_a = n_g$ とすると、液体－透明電極と透明電極－基板界面での反射率は等しくなり

$$R_{af} = R_{fg}$$

条件 1 が満たされる。

【0101】

表 1 から、該透明基板がフェニレンオキサイド樹脂であり、該液体がヘキサン、水、パーフルオロトルエン、メチルエチルケトン、ジエチルカーボネイトのとき、屈折率の差が 0.1 以下となって、条件 1 が満たされる。また、該透明基板がビニルブチラール、メタクリル酸メチル、光学ガラスであり、該液体がクロロホルム、6-クロロヘキサノール、キシレン、トルエンのとき、屈折率の差が 0.1 以下となって、条件 1 が満たされる。また、該透明基板が塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト、ポリスチレンであり、該液体が 2-フェノキシプロピオニルクロライド、フェノキシスチレンのとき、屈折率の差が 0.1 以下となって、条件 1 が満たされる。さらに、該透明基板が塩化ビニリデン、ポリアリレート、酸化マグネシウム、 α アルミナであり、該液体がフェノキシスチレン、 α -ブロモナフタレン、ジヨードメタンのとき、屈折率の差が 0.1 以下となって、条件 1 が満たされる。

【0102】

また、透明電極の厚さを光の波長/2 の奇数倍とすると、2 の条件も満足され透明電極の両界面を通過する光の損失は殆どなくなる。

液体は絶縁性の液体で、水、界面活性剤又は水＋界面活性剤を 1 重量%以下の割合で混合されている。水や界面活性剤は単分子膜表面に吸着し、分子の大きさ、構造や極性基の性質などによって単分子膜表面の電荷の拡散長（デバイ長）を制御する。デバイ長は 50 nm であった。

【0103】

発明の第 4 の実施形態

本発明の表示装置の製造方法における撥水膜を利用した画素の配置方法

図 7 に本発明の撥水膜を利用した画素の配置方法に関する表示装置の一製造方

法を示す。図 7 (a) に示すように、最初に、大きさ $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、厚さ 0.2mm のガラス基板表面に、大きさ $110\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ 、深さ $11\ \mu\text{m}$ の孔が間隔 $2\ \mu\text{m}$ で縦横に並んだパターンを形成した。パターン形成は、一般的に用いられているフォトリソグラフィー法により行った。すなわち、ネガ型レジストをガラス基板に塗布した後、フォトマスクを用いて露光、現像、ポストバークして、 $110\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$ の大きさの開口部が間隔 $2\ \mu\text{m}$ で縦横に並んだレジストパターンを形成し、その後、ガラス基板をエッチングして深さ $5\ \mu\text{m}$ の孔を開けた。なお、エッチングは、 80°C 以上の水酸化ナトリウム溶液、もしくはフッ化水素酸水溶液を用いて行った。その後、レジスト膜を剥離した。

【0104】

次に図 7 (b) に示すように、このガラス基板にクロムを 100nm の厚みで蒸着した。次にレジスト液を噴霧装置を用いて基板全体に塗布した。ここで用いた噴霧装置はノードソン社製のエアロスプレイ装置である。この噴霧装置を用いると、レジスト液をガラスの孔内部にまで塗布することが可能である。次に基板をブリーバークした後、所定のフォトマスクを用いて露光・現像し、孔以外のレジストを除去した。その後、基板をポストバークした後、クロムのエッチング液、例えば水酸化ナトリウムと重クロム酸ナトリウム、塩化第 2 鉄と濃塩酸、塩酸などに浸漬して孔以外の部分のクロムを除去した。さらに、レジストを除去剥離した。その結果、孔のみにクロムが残存し、それ以外はガラス基板面が露出した。

【0105】

次に、低湿度雰囲気中で、このガラス基板をオクタデシルトリクロロシラン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$) が $1\text{vol}\%$ 溶解したヘキサデカン溶液に 30 分浸漬した。その後基板を溶液から取り出し、すぐにクロロホルム溶液ですすぎ洗浄した。その結果、ガラス露出面にオクタデシルトリクロロシランの単分子膜が形成された。この膜は基板に撥水性を付与する。さらに、基板を再びクロムのエッチング液に浸漬し、クロムを除去した。単分子膜は、クロムのエッチング液に対しては耐性があるため、除去されずに残った。これらの結果、孔部にはガラス面が露出し、それ以外は撥水性のオクタデシルトリクロロシランの単分子膜で被覆されたガラス基板が形成できた。

【0106】

図7(c)に示すように、直径 $10\mu\text{m}$ 、長さ $100\mu\text{m}$ の円柱が分散した水溶液をこのガラス基板の一方向から他方向に向けて流した。これらの結果、図7(d)に示すように、円柱状の画素は基板の凹部に配置された。

【0107】

なお、本実施の形態では、撥水性を付与する膜としてオクタデシルトリクロロシランを用いたが、これは、高い撥水性を基板に付与することが可能である。また、単分子膜はこれに限る必要は無く、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 20$) のどれでも良く、さらに、液体として水よりも低い表面張力の有機溶剤を用いる場合は、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜、例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ($n=0\sim 8$) などを使用しても良い。

【0108】

発明の第5の実施形態電界を利用した画素の配置方法

図8に電界を利用した画素の配置方法を示す。図8(a)に示すように、絶縁性基板に電極が形成され、電離用液体と画素を流し込む際に基板上の電極の間に $0.1\sim 5\text{MHz}$ の交流電界を印可する(図8(b))。電極間には約 10V の交流電圧を加えた。絶縁材料に交流を印加すると、電極表面では、ホールと電子の移動度の差により絶縁性物質が電荷を持つ。最初、交流印加電圧はプラスマイナス等分に印加されるが、時間とともに電荷がマイナスに蓄積され、相対的に徐々に電極の電圧がマイナス方向に変化し、電子の緩和する逆流分を除いた自己バイアス電圧が電極に印加される。電荷を持つ有機分子膜と電極の自己バイアス電圧により、電荷を持つ有機分子膜と電極の間に電界がかかり、画素の表面に密着した有機分子膜の電荷と電界の間に斥力又は引力が発生する(図8(c))。そして、電極近傍にある画素を誘導相互作用によって溝内部に引き込み、溝凹部に配列する(図8(d))。そして、最後に上部の基板を位置合わせして貼り合わせ、シート状にして密閉封止する(図8(e))。

媒質が導電性物質の場合は、有機分子膜と電極の表面に絶縁膜を形成し見かけ上媒質全体が絶縁性のようにして、電界を印加できる構造とする。

【0109】

発明の第6の実施形態

撥水膜を利用したカラー3画素の配置方法

図9に本発明の撥水膜を利用したカラー3画素の配置方法に関する表示装置の一製造方法を示す。図9(a)に示すように、最初に、大きさ50mm×50mm、厚さ0.2mmのガラス基板表面に、大きさ110 μm ×12 μm 、深さ11 μm の孔が間隔2 μm で縦横に並んだパターンを形成した。1色の場合と同様、パターン形成は、一般的に用いられているフォトリソグラフィ法により行った。すなわち、ネガ型レジストで、110 μm ×12 μm の大きさの開口部が間隔2 μm で縦横に並んだレジストパターンを形成し、その後、ガラス基板をエッチングして深さ5 μm の孔を開けた。レジスト膜を剥離した後、このガラス基板にクロムをマスクにしてガラス露出面にオクタデシルトリクロロシランの有機分子膜を形成した。この膜で基板に撥水性を付与する。さらに、基板を再びクロムのエッチング液に浸漬し、クロムを除去した。有機分子膜は、クロムのエッチング液に対しては耐性があるため、除去されずに残った。これらの結果、図9(b)に示すように、孔部にはガラス面が露出し、それ以外は撥水性のオクタデシルトリクロロシランの有機分子膜で被覆されたガラス基板が形成できた。

【0110】

一方、図7(c)に示すように、直径10 μm 、長さ100 μm の円柱をRGB毎に配列するマスクを、図9(c)に示すように準備する。マスクの材料はガラス、ステンレスが選ばれる。ここではステンレスマスクの場合を述べるがガラスや他の材料でも同様の考えに基づいている。厚さ10 μm のステンレスマスクは例えば赤(R)に対応した画素配列の部分に溝を持つ。ガラス基板と同様に、画素を収納する溝部以外は撥水性の有機分子膜で覆い、溝部分の壁面は親水性のステンレスの表面とした。水溶液をこのステンレスマスクの一方向から他方向に向けて流した。図9(d)に示すように、溝部分に液体が停滞する。画素素子をステンレスマスクに吹き付けると、円柱状の画素は電離用液体に接触し、液体に取り込まれる。これらの結果、図9(e)に示すように、円柱状の画素はステンレスマスクの溝部に配置された。このステンレスマスクを電離用液体の滞留したガラ

ス基板に近づける。図 9 (f) に示すように、ステンレスマスク上の液体と基板の液体が融合する。ステンレスマスクの一方から、乾燥空気や熱線でステンレスマスクの溝にある液体を蒸発させると、画素素子は基板の溝に収納される。図 9 (g)。以上の R 画素の配列と同様のプロセスを繰り返し、緑 (G) 画素、青 (B) 画素を配列する。図 9 (h)。そして、図 9 (i) に示すように、3 回のプロセスを経て R G B の画素を基板の溝に配列する。

【0 1 1 1】

該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から乾燥空気の圧力でマスクの溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させても、同様に画素を配列する事が出来る。R G B の画素の各色に対応してプロセスを繰り返し、各色の画素を配列する。また、該マスク上の該液体と該ガラス基板の該液体とを融合させる工程で、該マスクの一方から画素を収納する凹部に対応した凸部をもつマスクで溝にある液体を融合させて該画素を基板の溝に収納させても、同様に画素を配列する事が出来る。該マスクがステンレスマスクである場合について説明したが、該マスクがシリコン、シリコンナイトライドやガラスであっても同様な構成、製造方法が可能である。また、本実施例では液体が水溶液で撥水膜の場合であったが、液体が油性の場合には、撥油性の単分子膜が好ましい。

【0 1 1 2】

【発明の効果】

本発明により、大きな双極子モーメントを有する球状又は円柱状画素を構成要素とする表示装置及びその製造方法が提供され、これによって、微小球の双極子モーメントが小さいため、微小球を回転させるために数キロボルト/cm もの電界を加える必要があるというツイストボールディスプレイ固有の問題点が解消され、応答速度の大きな優れた表示装置を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の表示装置の概念図（断面図）を示す。

【図 2】

図 2 は、マトリックス状に配置された本発明に用いられる画素を示す。

【図 3】

図 3 は、画素へ修飾する有機膜の配置と着色した膜の配置との関係を示す。

【図 4】

図 4 はひとつの画素と電極のセル断面構造を示す。

【図 5】

図 5 は本発明の表示装置の構造及び動作を示す模式図である。

【図 6】

図 6 は円柱の回転動作を説明する図である。

【図 7】

図 7 は、画素素子の配列プロセスを示す図である。

【図 8】

図 8 は電界を利用した画素の配置方法を示す。

【図 9】

図 9 は本発明の撥水膜を利用したカラー 3 画素の配置方法に関する表示装置の一製造方法を示す。

【符号の説明】

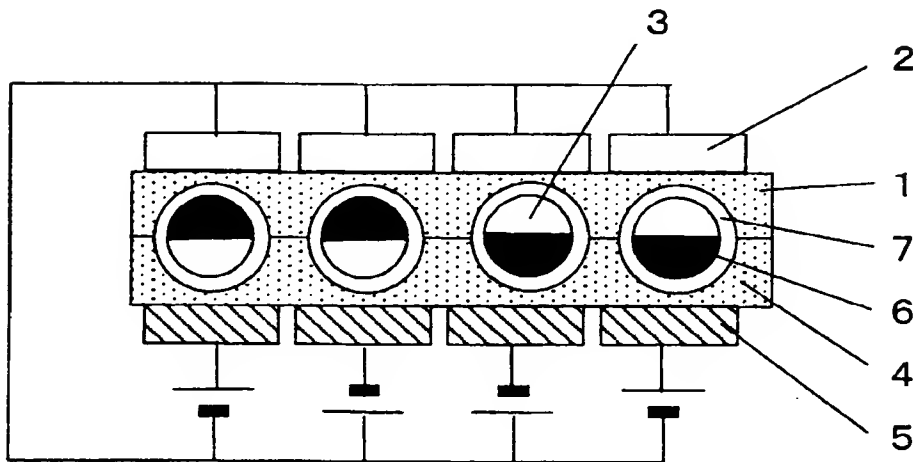
- 1 透明基板
- 2 透明電極
- 3 球状又は円柱状画素
- 4 透明基板
- 5 透明電極
- 6 画素の半面
- 7 液体

【書類名】

図面

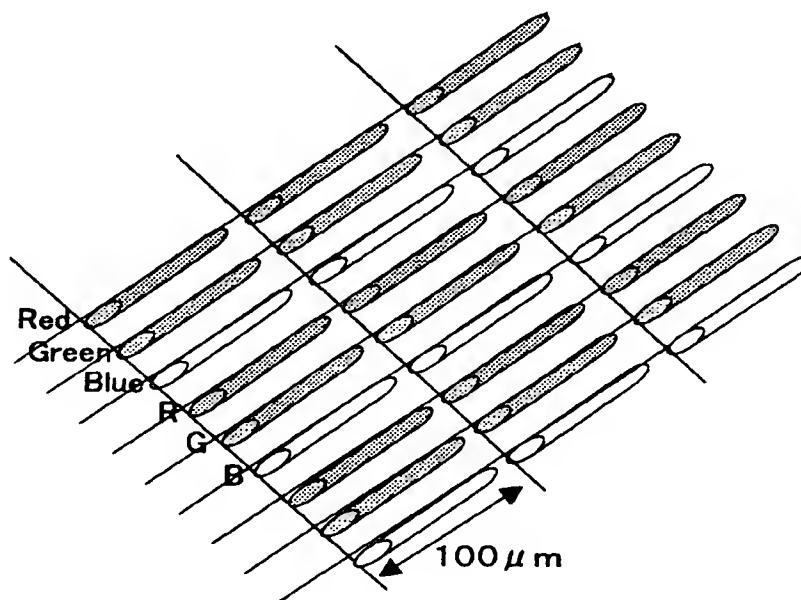
【図 1】

図 1 表示装置の断面図



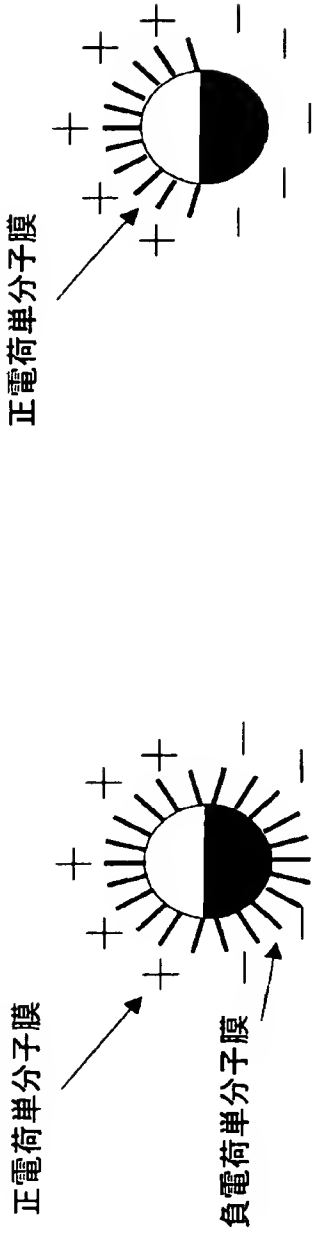
【図 2】

図 2 円柱画素構成



【図 3】

図3 画素への有機膜の修飾

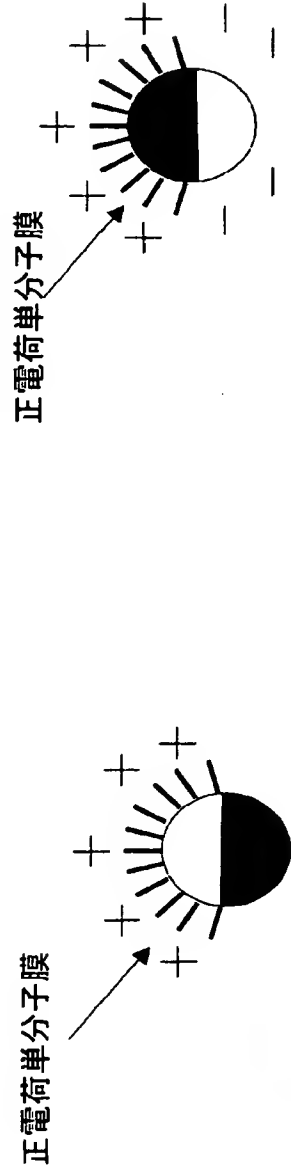


ガラス球を半分着色し、双方の面に正電荷と負電荷を持つ単分子膜を修飾する

図3(a)正電荷と負電荷の単分子膜を持つ場合

画素基板が負電荷を有する

図3(c)正電荷単分子膜と負電荷の着色膜を持つ場合



画素基板または着色した膜が電荷を持たない

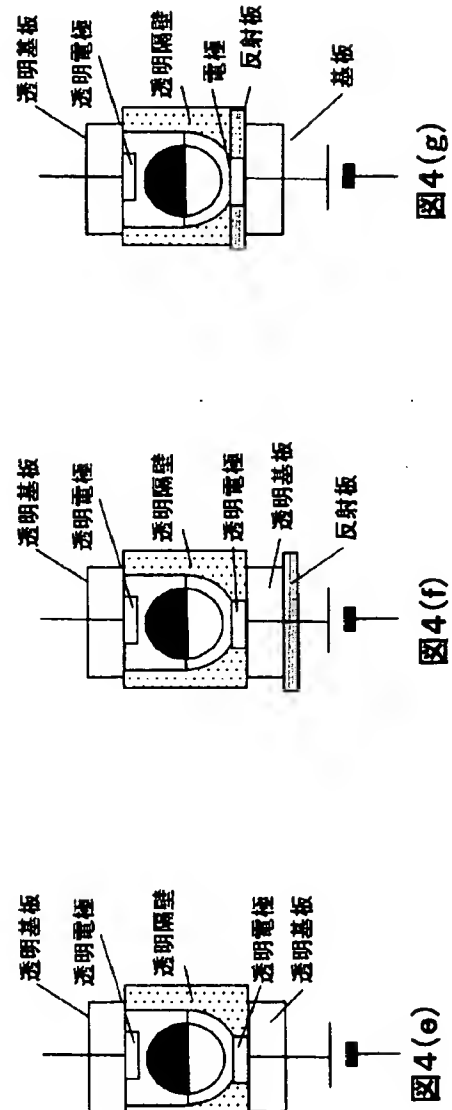
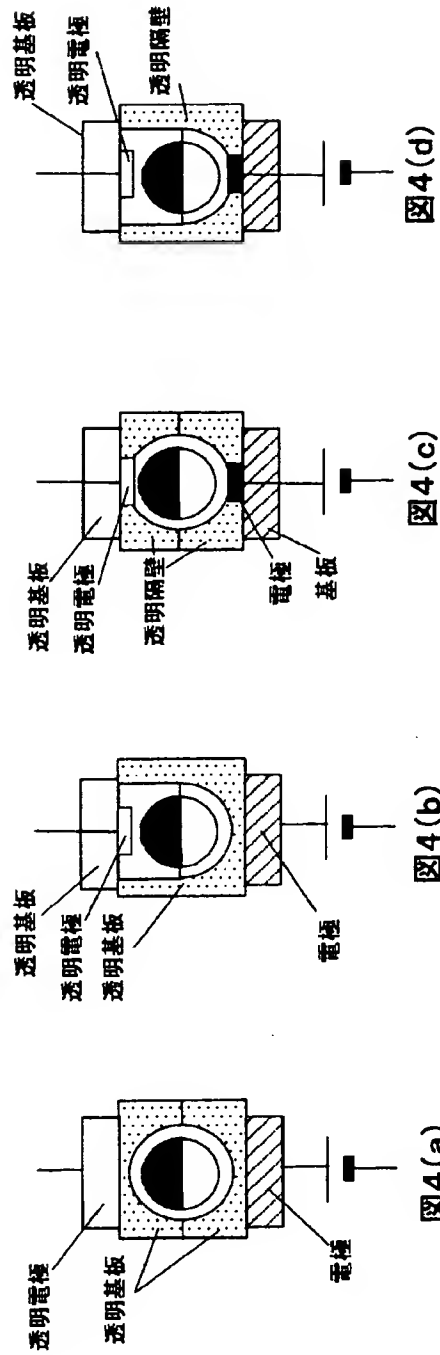
図3(b)正電荷の単分子膜を持つ場合

画素基板が負電荷を有する

図3(d)正電荷単分子膜と画素基板が負電荷を持つ場合

【図 4】

図4 電極の配置と基板



【図 5】

図 5 (b) 吸着水のある場合の
画素の電荷

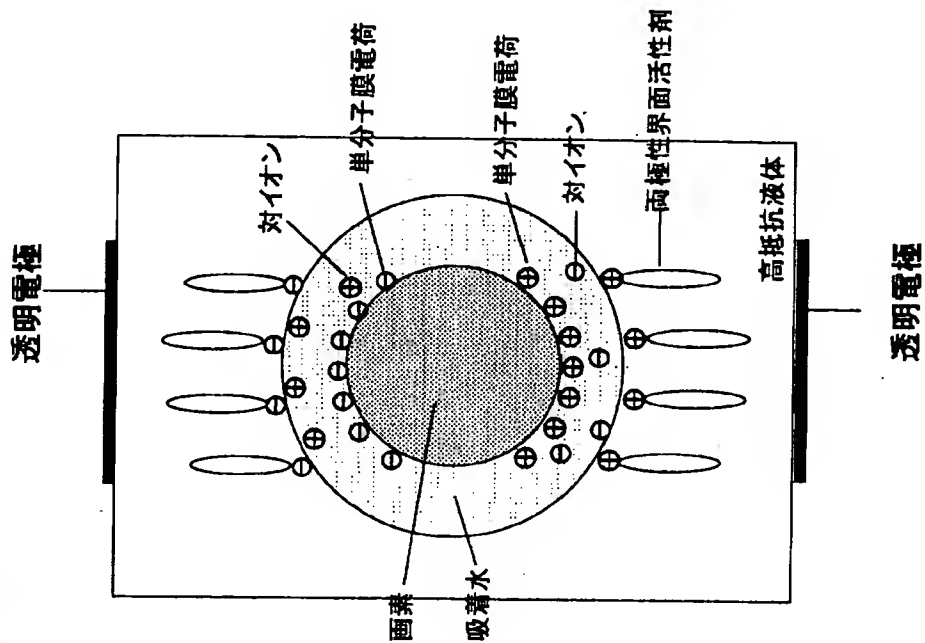
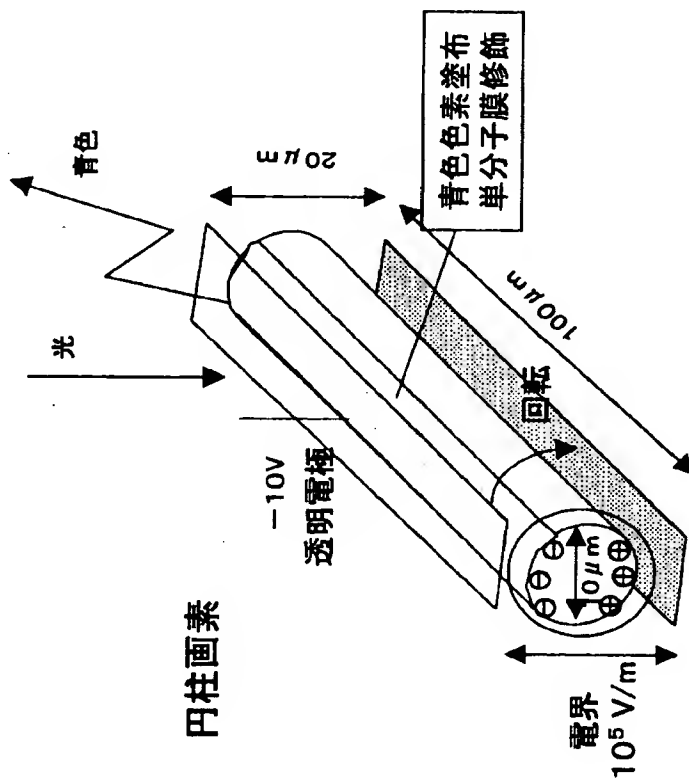


図 5 画素の回転動作



【図 6】

図 6 円柱画素の回転

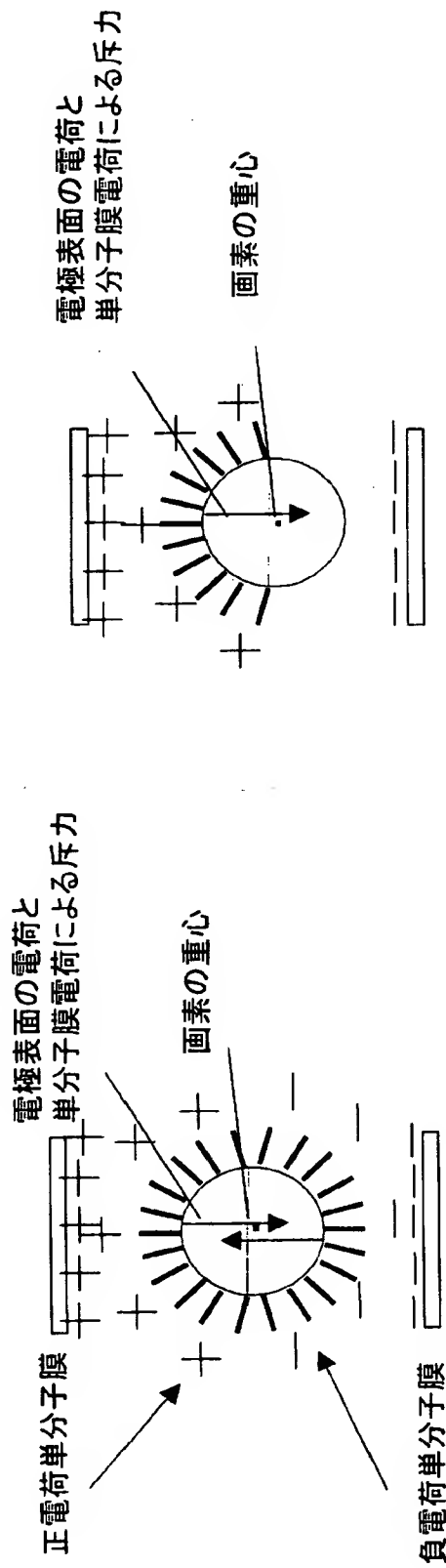
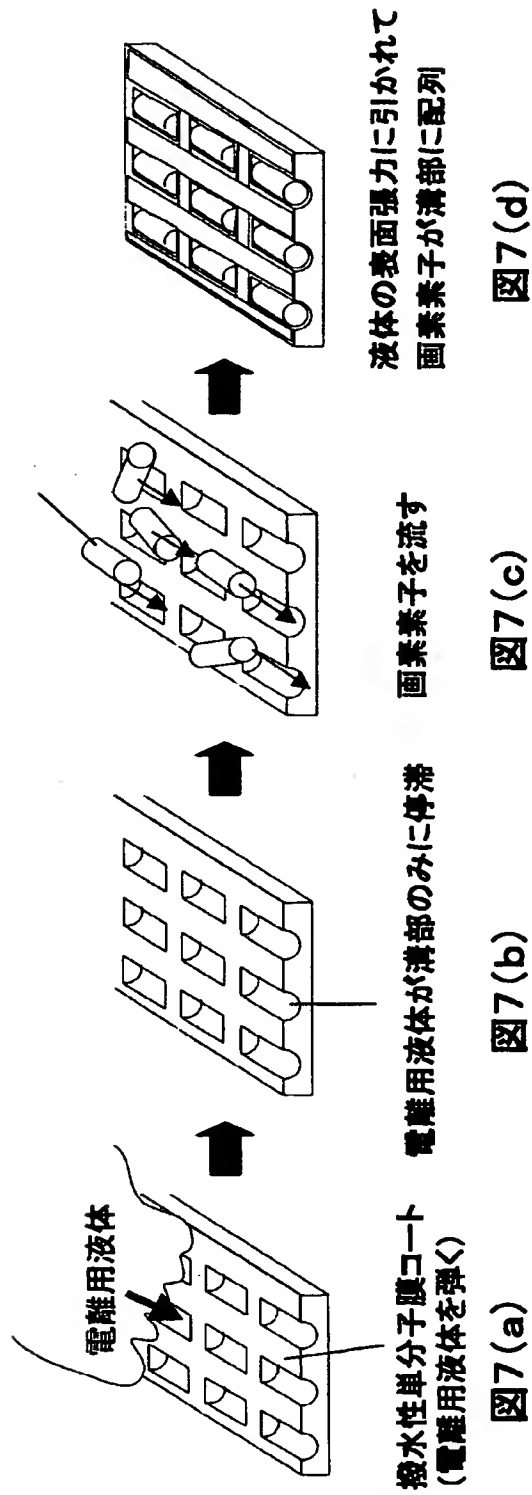


図 6 (a)

図 6 (b)

【図 7】

図 7 単分子膜の電荷パターンを用いる画素素子の配列プロセス



【図 8】

図 8 誘電相互作用を用いる方法

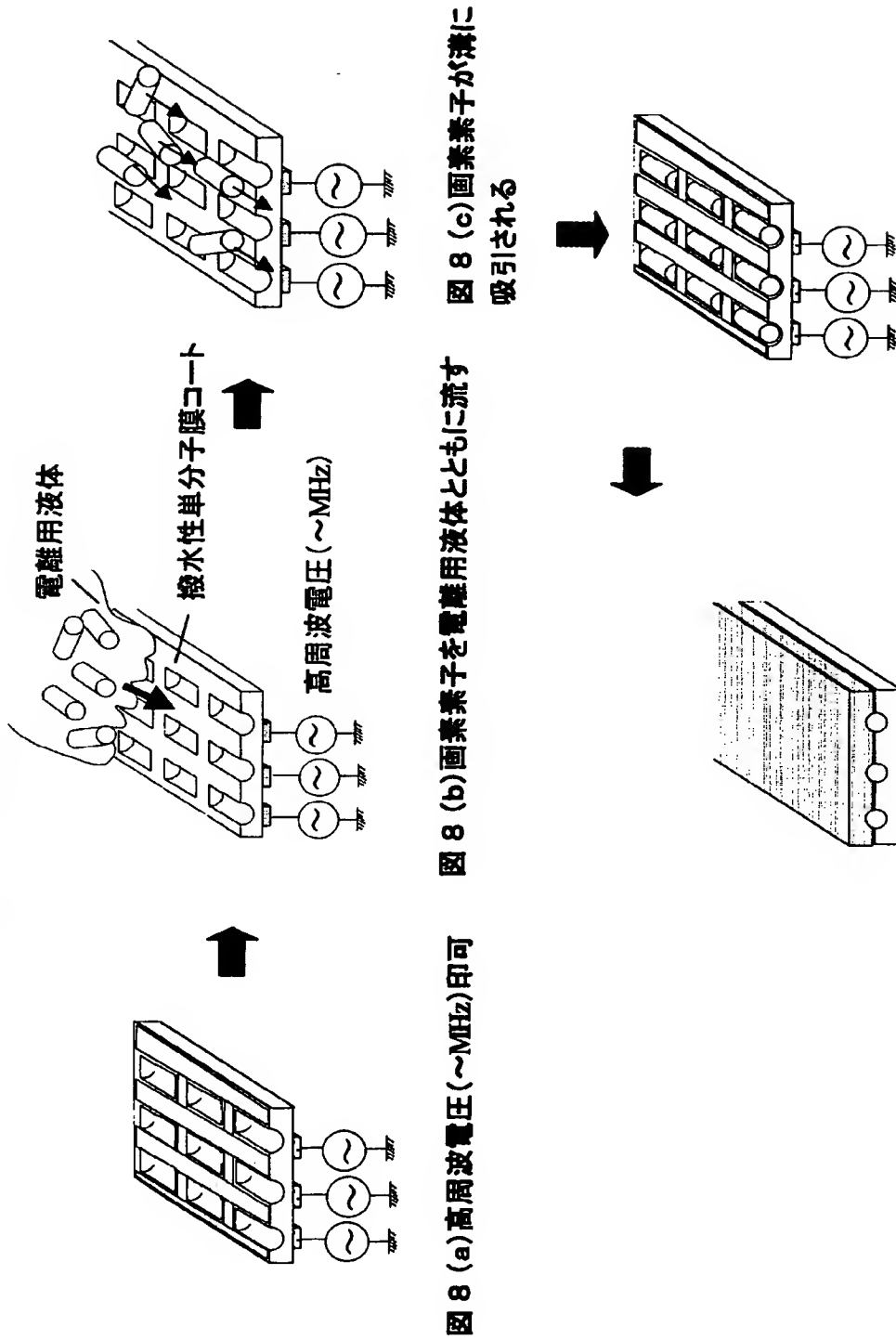
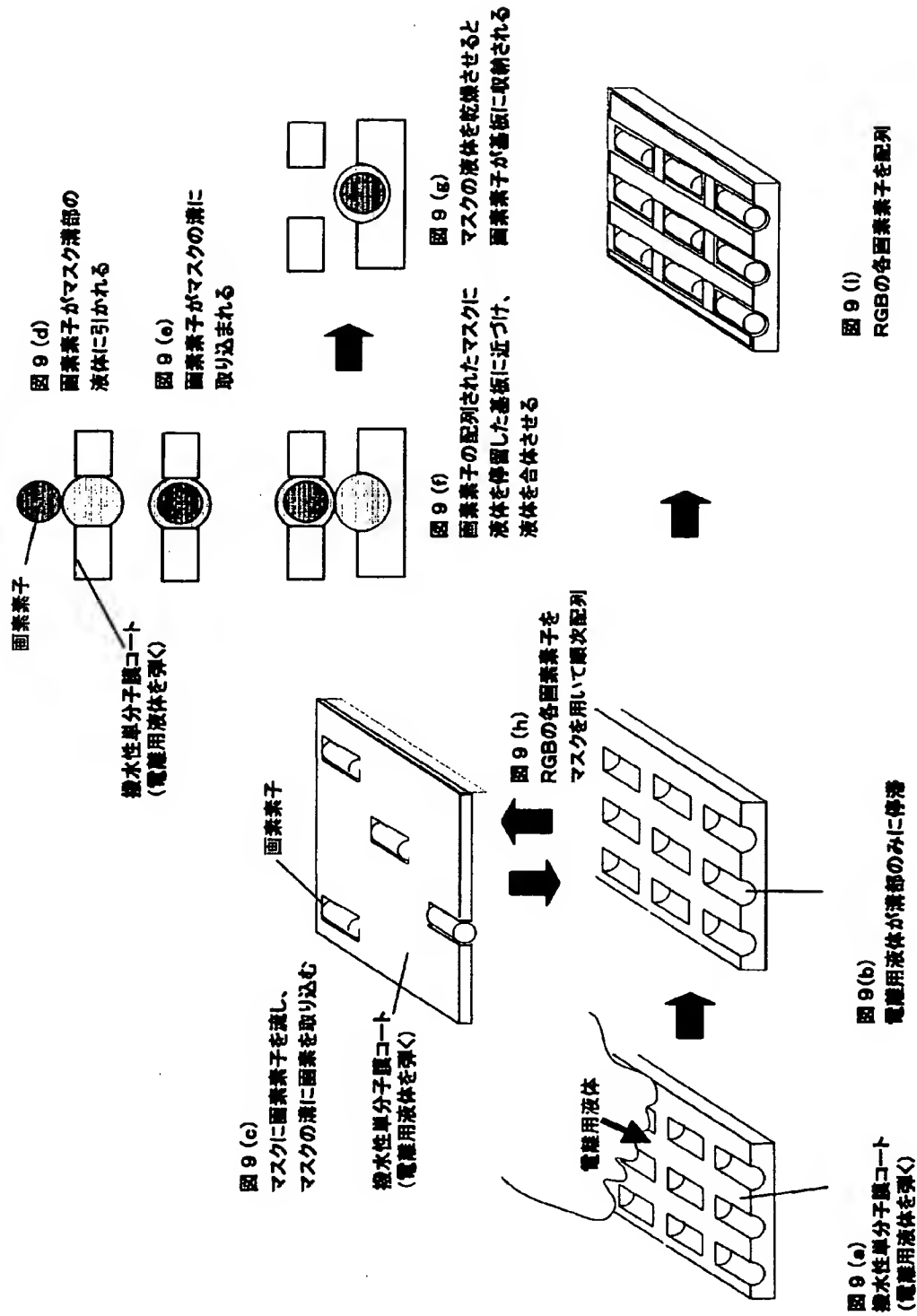


図 8 (e) シート状にする

【図 9】

図9 撥水性単分子膜によるカラー3画素の配列プロセス



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 回転球又は、回転柱を利用した表示装置であるツイストボールディスプレイにおいて、中性付近の電解質液体中でも双極子モーメントを生じる微小球や円柱を用いることにより、中性付近の液体を用いて低電圧で駆動できるツイストボールディスプレイを実現する。

【解決手段】 球又は円柱状画素の半面を着色し、少なくとも一方の半面表面に電荷を有する有機分子膜を形成し、該球又は円柱状画素を液体中に浸し、少なくとも一方が透明な一組の電極間に該球又は円柱状画素を配置し、該電極に電圧を印加して該球又は円柱状画素を回転させることを特徴とする表示装置を提供する。

【選択図】 図 1

特 2 0 0 0 - 3 6 2 4 2 9

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 6 2 4 2 9
受付番号	5 0 0 0 1 5 3 5 1 8 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 2 年 1 1 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成12年11月29日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社